# TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ELEKTRONENSPINPOLARISATION AN MAGNETISCHEN FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN

Simon Eichner

Diss.
München
1984

# TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ELEKTRONENSPINPOLARISATION AN MAGNETISCHEN FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

SIMON EICHNER
aus Karlstein

München, den 10. Januar 1984

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Sizmann

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über die Untersuchung der Elektronenspinpolarisation (ESP) an Festkörperoberflächen mit Elektroneneinfangspektroskopie berichtet. Hierbei werden von streifend an der obersten Atomlage reflektierten schnellen Deuteronen Elektronen aus dem Ausläufer der elektronischen Zustandsdichte eingefangen, ohne daß die Deuteronen dabei in den Festkörper eindringen. Dadurch wird die ESP ausschließlich an der obersten Atomlage sondiert. Die Messung der ESP der eingefangenen Elektronen kann auf zwei Arten erfolgen:

a) Mit "Einelektroneneinfang" wird der an einer Oberfläche herrschende räumliche und zeitliche Mittelwert der ESP untersucht und dieser als Maß für die makroskopische magnetische Ordnung (Fernordnung) an dieser Oberfläche angesetzt.
b) Mit "Zweielektroneneinfang" wird die an Oberflächen in Bereichen atomarer Dimensionen bestehende "lokale" ESP erfaßt. Diese ist mit der ferromagnetischen Nahordnung an Festkörperoberflächen korreliert.

Im folgenden sind die Resultate der Untersuchungen der ferromagnetischen Fernordnung an jeweils atomar reinen Gadolinium-(Gd)-Oberflächen und Chrom(Cr)(100)c(2x2)-Einkristalloberflächen mit Einelektroneneinfang sowie der "lokalen" ESP an ultrareinen Nickel(Ni)(hkl)-Einkristalloberflächen mit Zweielektroneneinfang geschildert.

Gadolinium:

Bei der Messung der ESP an atomar reinen Gd-Oberflächen im Temperaturbereich von 160 K bis 473 K werden festgestellt:

- ESP-Werte bis -41 % (160 K) zeigen, daß die Leitungselektronen an ferromagnetischen Gd-Oberflächen polarisiert sind. Dies wird im Rahmen der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Theorie und im Rahmen von Bandstrukturrechnungen erwartet.
- Der Temperaturverlauf der ESP zeigt ein anderes Verhalten als der der Volumenmagnetisierung. Dies deutet auf grundlegende Unterschiede zwischen den magnetischen Eigenschaften von Oberflächen und dem Volumeninneren eines Festkörpers hin.
- Das Verhalten der ESP im Bereich um die Curietempe-

ratur $T_C$ = 292,5 K von Gd kann im Rahmen eines sogenannten Surface-bulk-Phasenüberganges interpretiert werden. Dieser Phasenübergang tritt im Bereich eines multikritischen Punktes auf. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Austauschwechselwirkung zwischen Atomen der obersten Atomlage stark anisotrop und gegenüber der zwischen Atomen im Volumeninneren erhöht ist. Die vorliegenden Experimente geben Hinweise darauf, daß dies an Gd-Oberflächen erfüllt sein könnte. Es wird gezeigt, daß eine derartige Änderung der Austauschwechselwirkung in der obersten Atomlage als Folge einer Gittersymmetrieänderung der Oberfläche gegenüber dem Volumeninneren verstanden werden kann.

Chrom:

Die rekonstruierte (100)c(2x2)-Oberfläche von antiferromagnetischem Cr weist Anzeichen für ferromagnetisches Verhalten auf. Bei T = 293 K werden ESP-Werte bis -18 % bei einem Magnetfeld H = 90 kA/m gemessen. 65 K oberhalb der Volumenneeltemperatur $T_N$ = 310,5 K verschwindet die ESP.

Nickel:

Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der "lokalen" ESP an Ni(hkl)-Einkristalloberflächen sind bemerkenswert:

-Der Betrag der an den verschiedenen Ni(hkl)-Einkristalloberflächen gemessenen "lokalen" ESP beträgt für Ni(110): 94% $\pm$ 1%, für Ni(110): 72% $\pm$ 1%, für Ni(111): 47% $\pm$ 1%, und für Ni(210): 14% $\pm$ 1% bei T = 413 K. Für $T < T_C$ besteht damit Übereistimmung mit Meßwerten für die makroskopische ESP.

-Die "lokale" ESP ist temperaturunabhängig im Bereich von 413 K bis 1260 K (Ni(110)). Dies zeigt, daß an Ni(hkl)-Oberflächen auch oberhalb der Curietemperatur von Ni "lokale" ferromagnetische Ordnung in Bereichen atomarer Dimensionen existiert.

Die Ergebnisse werden im Rahmen moderner Theorien für Ferromagnetismus diskutiert.

## Inhaltsverzeichnis


I. Einleitung 1

II. Physikalische Grundlagen und experimenteller Aufbau der Elektroneneinfangspektroskopie ECS (= Electron Capture Spectroscopy) 4

1. Einführung 4

2. Experimentelle Anordnung 8
   1. Beschleuniger 8
   2. Meßapparatur 8
      1. Aufbau 8
      2. Probenmagnetisierungsvorrichtung für UHV-Betrieb 13
         a) Konstruktion 13
         b) Temperatureigenschafen 14
         b) Magnetische Eigenschaften 15
   3. Präparation von Einkristalloberflächen 19
      1. Orientierung und Sägen 19
      2. Polieren 20
      3. Glühen 20
      4. Endpräparation 21

3. Detektion von langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung (Fernordnung) mit "Einelektroneneinfang" 25
   1. Definition von Elektronenspinpolarisation (ESP) und Kernspinpolarisation 25
   2. Nachweisprinzip für ESP 27
   3. Eichung der Analysatoranordnung 25

4. Detektion von "lokaler" ferromagnetischer Ordnung (Nahordnung) mit "Zweielektroneneinfang" 30
1. Zur Ausdehnung der erfaßten Bereiche, Loss-Länge 30
2. Bildung von negativen Deuterium-Atomen an magnetischen Festkörperoberflächen 31
3. Auswertung der ESP 33

5. Elektronenspinpolarisation und Elektroneneinfang Festkörperoberflächen 36
1. Auflösungsvermögen bei ECS im Ortsraum 36
2. Elektronenspinpolarisation und elektronische Zustandsdichten in Festkörpern 37
3. Elektroneneinfang 42

III. Modelle für Ferromagnetismus 46

1. Phänomenologische Beschreibung der makroskopischen Magnetisierung 46

2. Atomtheoretische Modelle 52
1. Heisenberg-Modell 52
2. Ising-Modell 53
3. Kollektivelektronenmodell 53

3. Molekularfeldnäherungen 56

4. Methode der Renormierungsgruppen 59

5. Lokale magnetische Momente 61

6. Magnetismus an Oberflächen 63
1. Allgemeines 63
2. Phasenübergänge an Oberflächen 68
3. Oberflächenordnung und Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung 76
4. Skalierungsverhalten der Oberflächenmagnetisierung 78

IV. Temperaturabhängigkeit der ESP an Gadolinium-Oberflächen - Ergebnisse und Diskussion 80

1. Einführung 80

2. Ergebnisse der ESP-Messungen 84

3. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse 90
   1. Modelle zur ESP bei Gadolinium 90
   2. Temperaturverhalten der ESP 92
      1. Verhalten ESP im kritischen Temperaturbereich 93
         1. Skalierungsverhalten der ESP 93
         2. Anwendung von Modellen auf das Skalierungsverhalten der ESP 96
            a) Der gewöhnliche Phasenübergang 97
            b) Der Oberflächen-Phasenübergang 98
            c) Der Surface-bulk-Phasenübergang 99
         3. Zum Zusammenhang zwischen ESP und Oberflächenmagnetisierung 101
         4. Kristallgitterinduzierte räumliche Anisotropien der ferromagnetischen Kopplung in der Oberfläche 102
      2. Verhalten der ESP im übrigen Temperaturbereich 103
   3. Überlegungen zur Stärke und zur Symmetrie der ferromagnetischen Kopplung an Gd-Oberflächen 104
      1. Symmetrie der ferromagnetischen Kopplung 105
      2. Stärke der ferromagnetischen Kopplung 106

4. Vorschläge für weiterführende Untersuchungen 110

5. Untersuchungen der ESP an Gadolinium-Oberflächen mit anderen Meßmethoden 112

V. Magnetische Ordnung an (100) c(2x2)-Oberflächen von antiferromagnetischen Chrom-Einkristallen - Ergebnisse und Diskussion 113

1. Einführung 113

2. Meßergebnisse 114

3. Auswertung der Meßergebnisse 115

4. Diskussion der Meßergebnisse und Vergleich mit theoretischen Modellen 117

VI. "Lokale" magnetische Ordnung an ferromagnetischen Ni(hkl)-Einkristalloberflächen - Ergebnisse und Diskussion 120

1. Einführung 120

2. Meßergebnisse 121

3. Auswertung und Diskussion der Meßdaten 123
   1. "Lokale" ESP 123
   2. Temperatureffekte 124
   3. Zum Einfluß der Austrittsarbeit auf die $D^-$-Produktion 124
   4. Temperaturabhängigkeit der "lokalen" ESP - Prüfung der Anwendbarkeit verschiedener Modelle für Ferromagnetismus und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen 126

4. Andere vergleichbare experimentelle Ergebnisse 135

5. Ausblicke auf weiterführende Experimente mit Zweielektroneneinfang 136

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis 137

Literaturverzeichnis 139

## I. Einleitung

Seit etlichen Jahren besteht zunehmendes Interesse an einem grundlegenden Verständnis des Magnetismus an Festkörperoberflächen.
Dieses Arbeitsgebiet ist nicht nur für theoretische Untersuchungen interessant, sondern bestitzt heute auch Aktualität aufgrund der technologischen Bedeutung von Festkörperoberflächen hinsichtlich katalytischer Fragestellungen.
So spielen z.B. Eisen- und Nickel-Oberflächen bei der Speicherung von Wasserstoff in Metallegierungen wie $LaNi_5$ oder FeTi eine wesentliche Rolle /1,2,3/. Auch die hohe katalytische Aktivität von Nickel-Oberflächen ist eng mit deren magnetischen Eigenschaften verknüpft /4/.

Ferromagnetismus ist ein Kollektivphänomen zwischen Festkörperelektronen. Die vermittelnde Wechselwirkung ist die auf dem Pauliprinzip beruhende Austauschwechselwirkung /5/.
Die theoretische Behandlung des Ferromagnetismus ist wegen der Vielzahl der beteiligten Wechselwirkungspartner sehr schwierig. Exakte Lösungen sind nur für einfachste Modelle gelungen, ansonsten finden zur Beschreibung ferromagnetischer Eigenschaften Näherungsverfahren Anwendung. Eine einheitliche Theorie für Ferromagnetismus steht noch aus. Es gilt aber heute als gesichert, daß die räumliche Dimension d eines ferromagnetischen Systems und die räumliche Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung (beschrieben durch die Anzahl n der nichtverschwindenden Komponenten der verwendeten Spinoperatoren bzw. die Anzahl n der Wechselwirkungsterme im Hamiltonoperator) als fundamentale Größen in die Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften wie z.B. des Temperaturverlaufs der Magnetisierung, eingehen.

Hier eröffnen theoretische und experimentelle Untersuchungen des Magnetismus an Oberflächen die Möglichkeit, in Verbindung mit Untersuchungen des "dreidimensionalen" Ferromagnetismus

die Einflüsse von Änderungen in der räumlichen Dimension d und in der Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung (z.B. durch Anisotropien an Oberflächen) in der Physik des Ferromagnetismus zu studieren. Derartige Änderungen können folgende Ursachen haben: durch die Einführung einer Oberfläche in einem unendlich ausgedehnten Kristall reduziert sich für ein Atom an der Oberfläche nicht nur die Anzahl der Nächsten-Nachbar-Atome gegenüber einem Atom im Volumeninneren, sondern durch das Fehlen weiterer Atomlagen außerhalb der Oberfläche ändert sich hier auch die Kristallgittersymmetrie.

In dieser Arbeit sollen magnetische Eigenschaften von Festkörperoberflächen untersucht werden. Ein Zugang dazu ist das Studium der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Ordnung an Festkörperoberflächen. Dabei soll nicht nur die langreichweitige ferromagnetische Ordnung (Fernordnung), die äquivalent ist zur makroskopischen Magnetisierung (einer Weiss'schen Domäne) eines Festkörpers, untersucht werden, sondern auch die kurzreichweitige ferromagnetische Ordnung (Nahordnung), wie sie z.B. im Bereich atomarer Nachbarn besteht.
Die Untersuchung der magnetischen Fernordnung ermöglicht uns zu prüfen, welchen Einfluß die Einführung einer Oberfläche auf die magnetische Spinstruktur ausübt. Es ergeben sich dabei Fragen von grundsätzlichem Interesse, z.B., ob hier überhaupt Änderungen im Vergleich zum Volumeninneren auftreten. Gibt es, z.B. bei Nichtferromagnetika, oberflächeninduzierte ferromagnetische Zustände (magnetische Oberflächenrekonstruktion)? Wie beeinflußt die Existenz einer Oberfläche die magnetische Ordnung gegenüber der im Volumeninneren?
Die Untersuchung der magnetischen Nahordnung erlaubt uns Einsicht in das Temperaturverhalten der ferromagnetischen Wechselwirkung. Gibt es magnetische Nahordnung auch oberhalb der Curietemperatur $T_c$? Was ändert sich überhaupt bei $T_c$?

Für unsere Experimente verwenden wir Elektroneneinfangspektroskopie (ECS = Electron Capture Spectroscopy), eine hochempfindliche Meßsonde zur Bestimmung der Elektronenspinpolarisation (ESP) an der obersten Atomlage eines Festkörpers. Die physikalischen Grundlagen und die experimentelle Anordnung für ECS sind in Kapitel II erläutert (siehe auch /6,7/). Kapitel III enthält einen Überblick über die theoretischen Grundlagen von Ferromagnetismus. Die Kapitel IV, V und VI beinhalten mit ECS gewonnene Meßergebnisse und deren Diskussion.

Es ist mit ECS zum ersten Mal gelungen, ferromagnetische Oberflächenrekonstruktion an Einkristalloberflächen zu untersuchen, sowie Anzeichen für ungewöhnliche Oberflächenphasenübergänge zu entdecken. Ferner konnte erstmalig ferromagnetische Nahordnung an Einkristalloberflächen oberhalb und unterhalb der Curietemperatur erfaßt werden.

# II. Physikalische Grundlagen und experimenteller Aufbau der Elektroneneinfangspektroskopie

## II.1. Einführung

Die Elektroneneinfangspektroskopie ECS (= Electron Capture Spectroscopy) ist eine neue Methode zur Bestimmung der Elektronenspinpolarisation (ESP) an Oberflächen von magnetischen Festkörperoberflächen /7,8,9/. Die ESP P eines Systems von N Elektronen ist definiert als

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \qquad (II.1)$$

wobei $N_+$ und $N_-$ die Anzahlen von Elektronen mit Spin antiparallel (+) bzw. parallel (-) zu einer vorgegebenen Quantisierungsrichtung (im allgemeinen wählt man die z-Richtung eines kartesischen Koordinatensystems) und $N_+ + N_- = N$ ist.

Der wesentliche Prozess bei Elektroneneinfangspektroskopie ist der Einfang von einem oder zwei spinpolarisierten Elektronen bei der Reflexion von schnellen Deuteronen (100 - 150 keV) an einer Festkörperoberfläche.
Abb. II.1 skizziert den Verlauf einer Ionentrajektorie während der Reflexion schematisch. Bei den benutzten Reflexionswinkeln von 0,2° und Energien von 100 bis 150 keV wechselwirkt das Ion mit einigen hundert Oberflächenatomen in sukzessiven Kleinwinkelstößen /7/. Dabei beträgt der minimale Abstand der Ionen von der obersten Atomlage ungefähr 0,2 nm (siehe Kap. II.5.). Die Ionen dringen nicht in den Festkörper ein, was bedeutet, daß sie im Ortsraum nur mit dem exponentiellen Ausläufer der elektronischen Zustände an der Oberfläche wechselwirken /7,8/. Dies erklärt die extreme Oberflächenempfindlichkeit von ECS.

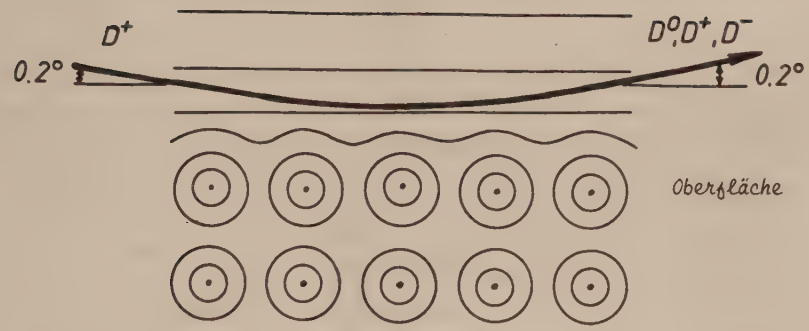


*Abb. II.1: Schematische Darstellung einer Ionentrajektorie bei der streifenden Reflexion an Festkörperoberflächen (aus Ref. 7)*

In Abb. II.2 ist die experimentelle Anordnung schematisch dargestellt.
Ein hochkollimierter Deuteronenstrahl ($D^+$) von 100 keV bzw. 150 keV wird an der atomar ebenen Oberfläche eines magnetischen Einkristalls reflektiert. Hierbei spielen sich Ladungsaustauschprozesse ab, wobei Elektronen ($e^-$) von der Festkörperoberfläche in gebundene Zustände der reflektierten Ionen (und umgekehrt) eingefangen werden. Dies führt schließlich zu einer teilweisen Umladung der Deuteronen ($D^+$) zu neutralen Deuteriumatomen ($D^+ + e^- \rightarrow D^0$) und zu negativen Ionen ($D^+ + e^- + e^- \rightarrow D^-$). Es wird angenommen, daß zu diesen Ladungsaustauschprozessen, die für ein Ion als aufeinanderfolgende Elektroneneinfang- und -verlustprozesse dargestellt werden können /23,29/, im Wesentlichen die Elektronen aus den höchsten besetzten Zuständen im Festkörper, das sind Elektronen mit Fermienergie, beitragen. Näheres dazu ist in den Abschnitten II.4. und 5. ausgeführt.

Ein nachfolgendes vertikales elektrisches Feld trennt den reflektierten Strahl in drei Anteile: den restlich positiv geladenen ($D^+$-Ionen), den negativ geladenen ($D^-$-Ionen), und den neutralen ($D^0$-Atome).

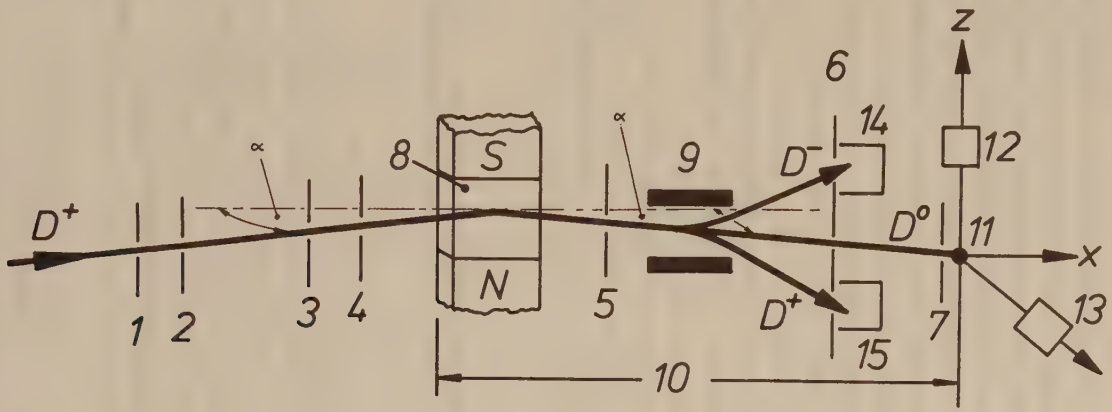


Abb. II.2: Experimentelle Anordnung von ECS; 1 - 7: Blenden; 8: ferromagmagnetischer Einkristall; 9: elektrisches Feld zum Separieren der geladenen und neutralen Anteile des Ionenstrahles; 10: Bereich des Führungsfeldes für den adiabatischen Übergang; 11: Tritium-Target; 12,13: Silizium-Oberflächensperrschicht-Detektoren; 14,15: Faraday-Becher; α: Reflexionswinkel (α = 0,2°) (nach Ref. 7)

Nachweis von Elektronenspinpolarisation mit Einelektronen-einfang

Die vom elektrischen Feld nicht abgelenkten neutralen Deuteriumatome ($D^0$) treffen auf ein Tritum-Target, wo sie über die $T(d,n)^4He$-Kernreaktion $\alpha$-Teilchen auslösen. Während eines adiabatischen Übergangs vom hohen magnetischen Feld an der magnetischen Oberfläche in ein schwaches Führungsfeld wird ein Teil der Spinpolarisation der eingefangenen Elektronen durch Hyperfeinwechselwirkung auf den Kernspin der Deuteriumatome übertragen und führt zu einer Kernspinpolarisation /7/. Diese Kernspinpolarisation führt zu einer Asymmetrie in der räumlichen Winkelverteilung der emittierten $\alpha$-Teilchen und ist ein Maß für die Spinpolarisation der eingefangenen Elektronen (siehe Abschnitt II.3.).

Die mit Einelektroneneinfang erfaßte ESP bestimmt sich aus dem Mittelwert der Spinstellungen von sämtlichen an einer magnetischen Oberfläche eingefangenen Elektronen und erfaßt somit die Korrelation zwischen Elektronenspins über große Entfernungen (magnetische Fernordnung).

Nachweis von Elektronenspinpolarisation mit Zweielektronen-einfang

Im Gegensatz zu Einelektroneneinfang wird bei Zweielektroneneinfang "lokale" ferromagnetische Ordnung an Oberflächen erfaßt /6/.
Da die Wechselwirkungslänge eines Deuterons mit der magnetischen Oberfläche (einige hundert Gitterkostanten), immer kleiner ist als die Größe der ferromagnetischen Domänen an (entmagnetisierten) Einkristallen (µm - mm), besitzen die Spins von zwei von einem Deuteron eingefangenen Elektronen offensichtlich dieselbe Orientierung (parallel oder antipa-

rallel) wie die spontane Magnetisierung in den Domänen unterhalb der Curietemperatur $T_c$. Die räumliche Orientierung der Magnetisierung der Domänen spielt daher für die $D^-$-Bildung keine Rolle.

Die Verwendung von Deuteronen für Zweielektroneneinfangprozesse zur Untersuchung von magnetischer Ordnung an Oberflächen bietet den Vorteil, daß die Bildungswahrscheinlichkeit für $D^-$-Ionen drastisch von der Spinstellung der beiden eingefangenen Elektronen abhängt. Für negative Deuterium-Ionen (oder auch negative Wasserstoff-Ionen) ist nur der Singulett-$(1s^2)$ Zustand mit antiparallelen Elektronenspins energetisch stabil, nicht jedoch Triplet-Zustände mit parallelen Elektronenspins (wie z.B. der (1s2s)-Zustand) /10,11,12/.
Die Bildungsrate von $D^-$-Ionen an magnetischen Oberflächen wird sich daher stark mit der Dichte der vorhandenen Elektronen mit antiparallelen Spins innerhalb von Bereichen, in denen jeweils zwei Elektronen von einem Deuteron eingefangen werden, ändern. (Die effektive Wechselwirkungslänge der Deuteronen mit der Oberfläche - einige hundert Gitterkonstanten - ist dabei die oberste Grenze für diese Bereiche. ) Für $P = 0$ ($N_+ = N_-$; siehe Gl. II.1) besitzt die Bildungsrate ihren höchsten Wert, für $P = \pm 1$ dagegen ($N_+ = N$ und $N_- = 0$ bzw. $N_+ = 0$ und $N_- = N$; siehe Gl. II.1) ist sie maximal unterdrückt. Damit ist die Unterdrückung der $D^-$-Bildungsrate ein Maß für die an Oberflächen herrschende "lokale" ferromagnetische Ordnung.

Eine Auswertungsmethode für Zweielektroneneinfangprozesse ist in Abschnitt II.4. beschrieben.

## II.2. Experimentelle Anordnung

### II.2.1. Beschleuniger

Für die Experimente wird ein Linearbeschleuniger (Beschleunigungsenergie: 50 - 250 keV), der mit einer Hochfrequenzionenquelle ausgestattet ist, verwendet. Zur Massenseparation durchläuft der Ionenstrahl ein vertikales Magnetfeld; die Deuteronen werden um 15° abgelenkt und gelangen so in die Meßapparatur.

### II.2.2. Meßapparatur

1. Aufbau (die angegebenen Nummern beziehen sich auf Abb. II.3)

Die Vakuumapparatur setzt sich aus einem Strahlführungssystem (2,7,8), dem Rezipienten (11) mit Meßvorrichtungen, der Analysatorkammer (1) und einer Probenpräparationskammer mit Schleusensystem (18) in den Rezipienten zusammen (siehe Abb. II.3). Dazu sind vom Autor die bestehenden Meßeinrichtungen (siehe /7/) ausgebaut und weitgehend umgestaltet worden. Weiterhin waren die experimentelle Ausstattung zur ESP-Messung mit Zweielektroneneinfang und die Probenpräparationskammer mit Schleusensystem zu entwickeln und aufzubauen.

Das Strahlführungssystem (2,7,8) erfüllt zwei Funktionen:

- als differentielles Pumpsystem zwischen dem Beschleuniger und der Meßkammer (11) ermöglicht es die Aufrechterhaltung eines Druckes von $3.10^{-11}$ mbar in der Meßkammer gegenüber $2.10^{-6}$ mbar im Beschleuniger.

- als Strahlkollimationssystem. Mehrere senkrecht zur Strahlachse bewegliche Blenden (7) kollimieren den Ionenstrahl auf eine Gesamtdivergenz von 0,025°.

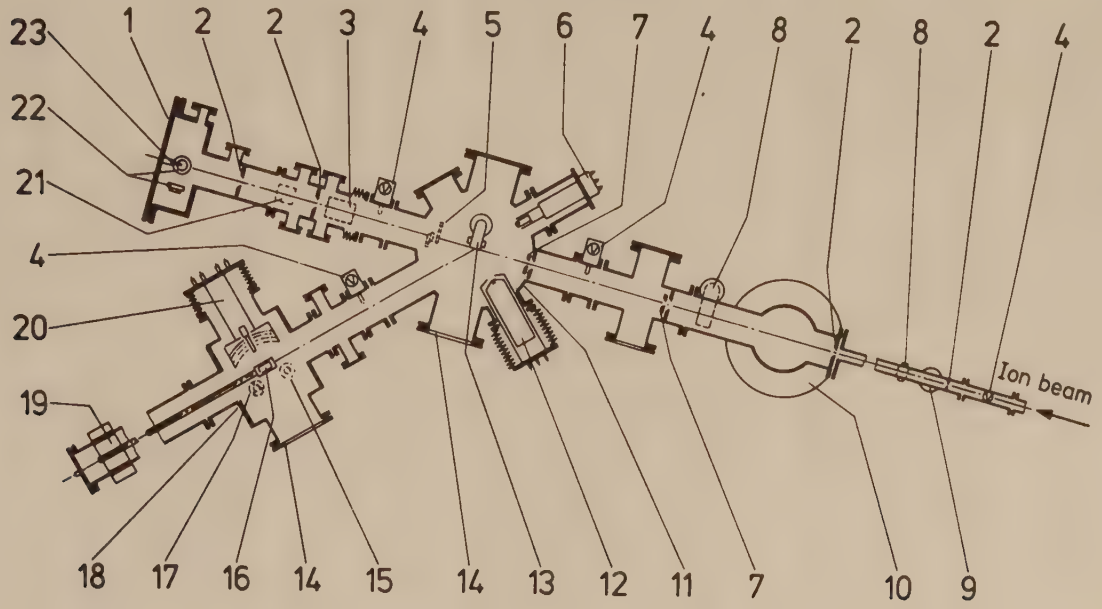


Abb. II.3: Grundriß der Apparatur - Legende siehe umseitig

Legende zu Abb. II.3

1. Analysatorkammer
2. Blende
3. Kondensatorplatten
4. Plattenventil
5. Quarzglas und Faradaybecher
6. Quadrupol-Massenanalysator
7. Blende (beweglich)
8. Ablenkmagnet
9. Ionengetterpumpe (Pumpleistung: 25 l/s)
10. Ionengetterpumpe (Pumpleistung: 150 l/s) und mit flüssigem Stickstoff kühlbare Titansublimationspumpe (Pumpleistung: 10 000 l/s)
11. Rezipient mit Ionengetterpumpe (Pumpleistung: 400 l/s) Turbomolekularpumpe (Pumpleistung: 400 l/s) und mit flüssigem Stickstoff kühlbare Titansublimationspumpe (Pumpleistung: 40 000 l/s)
12. Axial beweglicher Augerelektronen-Analysator (CMA)
13. Probenhalterung
14. Schauglas
15. Elektronenstrahl-Verdampferkanone
16. Probenmanipulator
17. Argon-Sputterkanone
18. Probenpräparationskammer mit Turbomolekularpumpe (Pumpleistung: 400 l/s) und mit flüssigem Stickstoff kühlbare Titansublimationspumpe (Pumpleistung: 10 000 l/s)
19. Magnetische Drehschiebedurchführung
20. Axial beweglicher Vier-Gitter-Analysator für LEED und Augerelektronenspektroskopie
21. Silizium-Oberflächensperrschichtdetektoren
22. Tritium-Target
23. Bewegliche Faradaybecher (ober- und unterhalb der Strahlachse)

Die Blenden (2,7) dienen gleichzeitig als Druckstufen. Durch Ventile (4) ist das Strahlrohr an seinen Enden abschließbar, so daß es bei Umbau im Rezipienten nicht mitbelüftet werden muß. Ionengetterpumpen von 25 l/s (9) bzw. 150 l/s (10) Saugvermögen und eine Titanverdampferpumpe von 10.000 l/s Saugleistung (10) halten während des Experiments einen Druck von $2.10^{-9}$ mbar aufrecht.

Die Analysatorkammer (1) dient zum Nachweis der ESP der bei der Oberflächenreflexion von den Deuteronen eingefangenen Elektronen.
Für den ESP-Nachweis mit Einelektroneneinfang über die Kernreaktion T(d,n)$\alpha$ befindet sich in der Strahlachse ein Tritiumtarget (22). In der Ebene senkrecht zur Strahlachse sind zum Nachweis der bei der Kernreaktion T(d,n)$\alpha$ emittierten $\alpha$-Teilchen zwei um 90° zueinander stehende Silizium-Oberflächensperrschicht-Detektoren A und B (21) angebracht; dabei befindet sich Detektor A senkrecht über und Detektor B waagerecht in Strahlrichtung gesehen links neben dem Tritiumtarget.
Ein vor dem Tritiumtarget eingebauter Plattenkondensator (3) dient zur Abspaltung der positiv ($D^+$) und negativ ($D^-$) geladenen Ionen. Eine Blende (7) (zwischen dem Rezipienten (11) und der Analysatorkammer (1)) mit variablem, rechteckigem Öffnungsquerschnitt und beweglich in der Ebene senkrecht zum Strahl erlaubt das Ausfiltern eines bestimmten Teiles des reflektierten Strahls. Sie wirkt gleichzeitig als Druckstufe zwischen Analysatorkammer (1) und der Meßkammer (11).

Für den Nachweis von ESP mit Zweielektroneneinfang sind zur Bestimmung der geladenen reflektierten Strahlanteile nach dem Plattenkondensator (3) oberhalb und unterhalb der Strahlachse je ein beweglicher Faradaybecher (23) montiert.

Durch eine Ionengetterpumpe von 25 l/s Saugleistung wird in der Analysatorkammer (1) ein Druck von $10^{-9}$ mbar aufrechterhalten.

Zentral im Rezipienten (11) befindet sich eine von oben an einem Goniometer befestigte Präzisionsmagnetisierungsvorrichtung für Anwendungen in Ultrahochvakuum (UHV) (13) (siehe Abb. II.4a und b). Ein horizontal und vertikal beweglicher Faradaybecher und ein ebenso bewegliches Quarzglas (5) erlauben die Messung des Strahlstromes und visuelle Beobachtung des Ionen-Strahls. Sie können wahlweise in die Strahlachse geschoben werden.
In der Höhe der Strahlachse ist ein Augerelektronenanalysator (12) in einem axial beweglichen Federbalg eingebaut. Dieser dient zur Identifizierung der auf der Probenoberfläche vorhandenen Atome.
Für Adsorptionsmessungen mit Gasen sind mehrere Feindosierventile für je eine Gasart angebaut.
Zur Vakuumerzeugung ist ein kombiniertes Pumpsystem, bestehend aus einem 400 l/s leistenden Turbopumpstand, einer 400 l/s leistenden Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe mit kühlbarem Aufdampfschild von 3500 $cm^2$ Fläche und einem Pumpvermögen von 40.000 l/s vorhanden. Damit lassen sich unschwer UHV-Bedingungen herstellen. Eine Bayard-Alpert-Druckmeßröhre und ein Quardrupol-Massenfilter (Balzers QMG 101) ermöglichen genaue Druckmessungen bzw. Restgasanalysen.

Extreme Anforderungen an Reinheit und kristalline Ordnung der zu untersuchenden Oberflächen erfordern eine möglichst weitgehende in situ-Vorbereitung der zu untersuchenden Proben unter UHV-Bedingungen, um Kontamination der Oberflächen möglichst zu vermeiden. Außerdem ist es günstig, wenn die Probe während der Messung kurzfristig auf ihre Oberflächenbeschaffenheit untersucht werden kann bzw. definitive Veränderungen (wie Ionenätzen, Aufdampfen, Tempern) vorgenommen werden können ohne die Vakuumbedingungen im Rezipienten zu beeinflussen.
Für diese Zwecke erwies sich eine separate, vom Rezipienten abdichtbare Probenpräparationskammer (18) mit einem Transfersystem (19) von dieser zur Probenhalterung im Rezipienten als sehr vorteilhaft.

Der Kopf des Probenmanipulators (16) in der Präparationskammer (18) ist zur Aufnahme von Proben der Größe 8x15x1 mm bestimmt. Er ist in drei Dimensionen räumlich verschiebbar und in der Kammerachse um 360° drehbar, so daß die Probe sämtliche Einrichtungen der Kammer erreicht. Die Probe kann im Manipulatorkopf (16) in jeder Stellung in der Kammer bis auf 1300 K geheizt werden. Die Wärme wird über den ohmschen Widerstand einer stromdurchflossenen, bifilaren Wolframdrahtwicklung erzeugt. Dabei übernehmen Schleifkontakte den Stromübergang auf den beweglichen Manipulator. Zur Temperaturmessung findet ein Cromel-Alumel-Thermoelement Verwendung.
Ein Vier-Gitter-LEED-Analysator (20) (LEED = Low Energy Electron Diffraction) dient zur Beobachtung von Elektronenbeugungs-Strukturen an Einkristalloberflächen und zur Aufnahme von Augerelektronenspektren. Zur Reinigung der Oberflächen wird eine Argon-Sputterkanone (17) (Riber CI 10) für Ionenenergien im Bereich von 100 bis 600 eV eingesetzt.

Zur Herstellung von aufgedampften Schichten findet eine Elektronenstrahlverdampferkanone EG 2 der Firma Vacuum Generators (15) Verwendung. Dabei erhitzt ein gebündelter Elektronenstrahl das Aufdampfmaterial lokal über die Schmelztemperatur, während die Umgebung relativ kalt bleibt. Der Druck in der Kammer läßt sich dabei unter $2.10^{-9}$ mbar halten. Das Resultat sind ultrareine aufgedampfte Schichten. Die Schichtdicke und die Aufdampfrate werden mit einem geeichten Schwingquarzmonitor (Sloan Technology - nicht abgebildet) simultan beobachtet.

Zum Tempern der Proben bis 2100 K ist eine Elektronenbeschußheizvorrichtung (nicht abgebildet) eingebaut. Dabei treffen Elektronen aus einer Glühkathode auf die auf positiver Spannung liegende Probe und heizen sie mit maximal 200 W auf. Die Temperatur wird mit einem geeichten Pyrometer kontrolliert. Für den kontrollierten Einlaß diverser Gase ist eine von der Kammer durch ein Feindosierventil getrennte Gasleitung angeflanscht (nicht abgebildet). Sie ist auf 500 K heiz- und auf

80 K kühlbar. Dadurch und durch die Verwendung ultrareiner Gase ist sichergestellt, daß Fremdanteile in den eingelassenen Gasen vernachlässigbar sind.
Zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften der Proben ist eine Spule mit rechteckförmigem Querschnitt eingebaut (ebenfalls nicht abgebildet), in deren Innenraum eine Probe auf einem (unmagnetischen) Kupfertisch plaziert werden kann. Die gesamte Anordnung ist heiz- und kühlbar (mittels elektrischer Heizung bzw. Kühlmitteldurchfluß). Die Bestimmung der Probentemperatur erfolgt mit einem am Kupfertisch angebauten Thermoelement. Damit läßt sich auf induktivem Wege mit Hilfe eines Lock in-Verstärkers nach einem von Anders, Herzum und Stierstadt entwickelten Verfahrens (beschrieben in /18/) über die Messung des Temperaturverlaufes der komplexen Suszeptibilität $\chi$ einer Probe deren Curietemperatur ermitteln. Dies erfolgt nach Abschalten der Heizung während des Abkühlens der zuvor aufgeheizten Probe.

Das Pumpsystem der Präparationskammer besteht aus einer Turbomolekularpumpe und einem Titanverdampfer mit einer Pumpleistung von 400 l/s bzw. 10.000 l/s. Damit kann ein Druck von $6.10^{-11}$mbar in der Kammer erzeugt werden. Die Vakuumbedingungen können dabei über eine Bayard-Alpert-Meßröhre und ein Quadrupol-Massenspektometer (Balzers QMG 101 - nicht abgebildet) überwacht werden. Durch eine zusätzliche Drosselklappe zwischen dem Pumpenteil und der Kammer kann die Pumpleistung des Systems auf ca. 1 l/s reduziert werden, was für Probenpräparationsprozesse unter Gaseinlaß u. U. vorteilhaft ist.

Hinreichend präparierte Proben können unter UHV-Bedingungen mit einem Transfersystem (16,19) schnell und unkompliziert in die Probenhalterung (13) im Rezipienten (11) zur Messung positioniert werden. Dazu wird der Probenmanipulatorkopf (16) an der Spitze einer 80 cm langen Stange in den Rezipienten geschoben, wobei die Verschiebekraft über eine kombinierte magnetische Drehschiebedurchführung (19) übertragen wird. Mit Hilfe einer Passung an seinem vorderen Ende kann dann der

Manipulatorkopf (16) an der Probenhalterung (13) fest angekoppelt werden. Ein von außen steuerbarer Schieber bringt dann die Probe an die in der Probenhalterung vorgesehene Stelle (siehe Abb. II.4b). Zum Rücktransfer einer Probe in die Präparationskammer (18) wird dieser Vorgang umgekehrt durchlaufen.

Somit lassen sich mit dieser Anordnung kurzfristig Probenwechsel durchführen, wobei die UHV-Bedingungen im Meßrezipienten vollständig erhalten bleiben. Die Rüstzeit bis zu einer Messung an einer sauberen und definierten Probenoberfläche liegt wesentlich unter der für herkömmliche UHV-Systeme ohne Schleuse.

### II.2.2.2. Temperaturregelungs-und Magnetisierungsvorrichtung für Ultrahochvakuum-Anwendung (im Folgenden kurz: Probenhalterung)

a) Konstruktion

Die Probenhalterung (siehe Abb. II.4a und b) besteht aus einem Weicheisenjoch (f), zwischen dessen Polschuhen (g) sich die Probe (a) befindet. Diese wird mit Hilfe von zwei Halteblechen aus 0,1 mm starkem Blech aus einer Cu-Be-Legierung durch geringe Federkraft mit ihrer polierten Rückseite auf die ebenfalls polierte Oberfläche eines Kupferblockes (b) angedrückt und ist mit diesem in gutem Wärmekontakt. Zur Vermeidung eines direkten Wärmekontaktes zwischen der Probe und den Polschuhen besitzen diese einen Abstand von jeweils 0,1 mm zu den die Probe befestigenden Halteblechen bzw. von jeweils 0,5 mm zur Probe. Der Kupferblock (b) und die Probe (a) lassen sich mit einem Miniatur-Mantel-Heizleiter (c) auf 800 K aufheizen und mit einer Durchflußkühlung für flüssigen Stickstoff (d) bis auf 85 K abkühlen. Die Polschuhe (g) werden dabei zur Vermeidung großer Temperaturdifferenzen zwischen ihnen und der Probe durch den Heizleiter und die Durchflußkühlung mitgeheizt bzw. mitgekühlt.

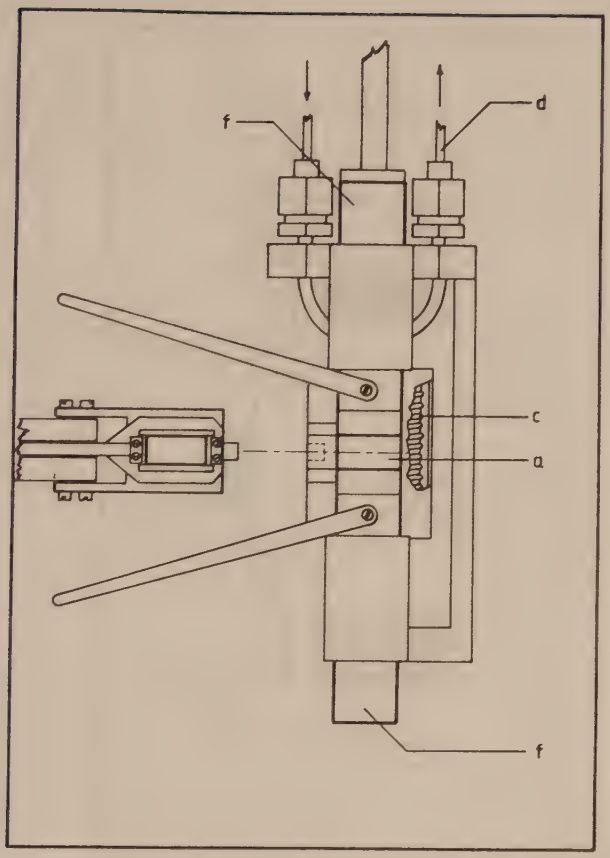


Abb. II.4a: Probenhalterung (Vorderansicht)
a: ferromagnetische Probe; c: bifilare Heizwicklung;
d: Durchflußkühlung für fl. $N_2$; f: Eisenjoch; links
sichtbar: Probenmanipulatorkopf - (16) in Abb. II.3

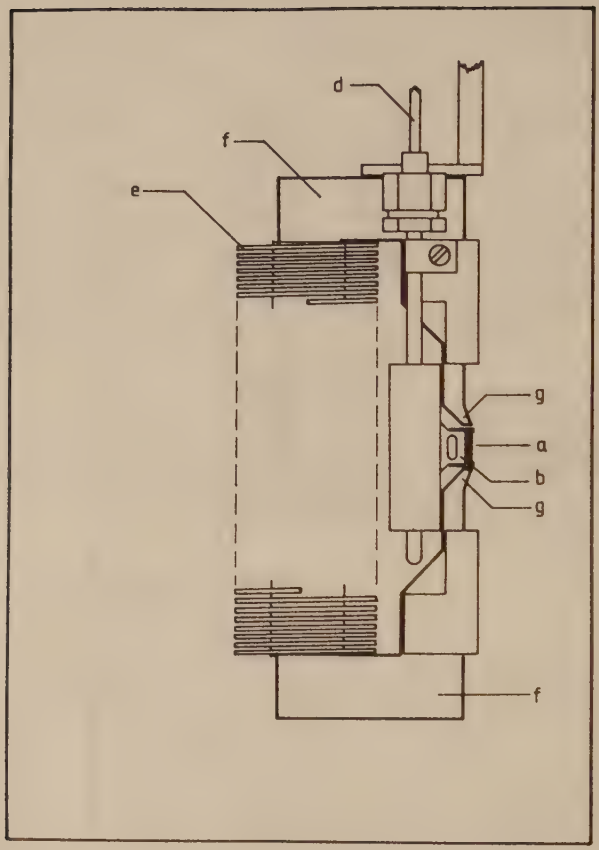


Abb. 11.4b: Probenhalterung (Seitenansicht)
b: Kupferblock; e: Kupferspule; g: Polschuhe;
ansonsten Bez. wie in Abb. 11.4a

Eine einlagige Kupferspule mit 60 Windungen (e) über dem Eisenjoch erzeugt den magnetischen Fluß, der über die an ihrem Ende verjüngte Polschuhe (g) auf die Probe (a) übertragen wird. Dabei läßt sich bei einem Stromfluß von 40 A durch die Spule zwischen den Polschuhen ein Luftfeld von 95 kA/m (= 1180 Oe) erzeugen.

b) Temperatureigenschaften

Zur Bestimmung der Probentemperatur ist ein Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement (nicht abgebildet) in die Kontaktfläche des Kupferblockes, auf der die Probenrückseite aufliegt, bündig eingeschweißt.
Für diese Anordnung ist an einer Testprobe (Gadolinium) die Abweichung zwischen der Temperatur der Probenoberfläche und der (an der Probenrückseite festgestellten) Meßtemperatur durch Anbringen (Punktschweißen) von drei weiteren Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelementen auf der Probenoberfläche untersucht worden. Die Thermokontakte auf der Probenoberfläche haben sich dabei innerhalb des vom Deuteronenstrahl abgetasteten Bereiches der Oberfläche von 1,2 mm Breite (siehe Abb. II.4c) mittig zwischen den 15 mm langen Kanten der Probe befunden.
Die zwischen der an der Kontaktfläche des Kupferblockes und der an den Meßstellen auf der Probenoberfläche gemessenen Temperaturen beträgt dabei 0,5 K, die maximale Temperaturdifferenz zwischen zwei Meßstellen auf der Probenoberfläche 0,2 K, jeweils über den gesamten Meßbereich.
Es sei schon hier bemerkt, daß für den Temperaturbereich $260\ K \leq T \leq 330\ K$, in dem z.B. an Gd- bzw. Cr-Oberflächen das Verhalten der magnetischen Ordnung untersucht wird, die vorgenannten maximalen Temperaturunterschiede zwischen der Kontaktfläche des Kupferblockes und der an der Probenoberfläche angebrachten Meßstellen wegen des geringen Unterschiedes zur herrschenden Umgebungstemperatur ($\approx$ 300 K) weit unterschritten werden.

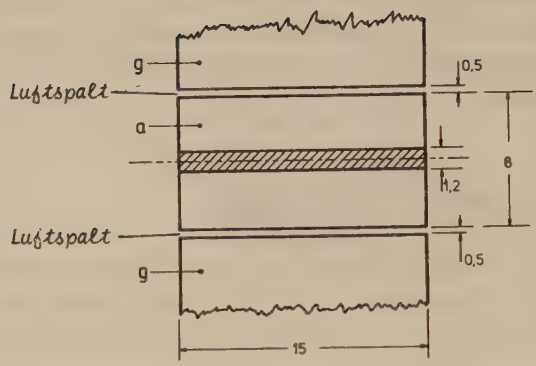


Abb. II.4c: Probengeometrie - vergrößerter Ausschnitt aus Abb. II.4a; a: zu untersuchende Probe; g: Polschuh; schraffiert: vom Ionenstrahl sondierter Bereich der Probenoberfläche; Zahlenangaben in mm

Die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Kontaktfläche des Kupferblockes und der Probenoberfläche wird im Bereich 260 K ≤ T ≤ 330 K zu 0,03 K bestimmt, die maximale Temperaturdifferenz zwischen je zwei Meßstellen auf der Probenoberfläche beträgt hierbei weniger als 0,02 K.
Die Temperatur in den vom Deuteronenstrahl sondierten Bereich (siehe Abb. II.4c) der zu untersuchenden Oberflächen kann somit im Temperaturbereich 260 K ≤ T ≤ 330 K als räumlich konstant innerhalb von 0,02 K angesehen werden.

c) Magnetische Eigenschaften

Die verwendeten Proben werden in der Probenhalterung parallel zu der zu untersuchenden Oberfläche in einem geschlossenen magnetischen Kreis magnetisiert. Durch diese Anordnung ist die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Proben relativ einfach zu erreichen. Anders als bei der Magnetisierung von

Proben in einem externen (Vakuum-)Magnetfeld $H_{ext}$ sind bei der beschriebenen Anordnung Entmagnetisierungseffekte, die das im Inneren der Probe tatsächlich herrschende Magnetfeld $H_i$ gegenüber einem äußeren Feld $H_{ext}$ drastisch vermindern können /13/, im allgemeinen nicht stark ausgeprägt.

Zur Bestimmung des tatsächlichen inneren, für die Magnetisierung der Proben maßgebliche Feld $H_i$ wird das dem ohmschen Gesetz des elektrischen Kreises analoge "ohmsche Gesetz des magnetischen Kreises" /13,14/ angewendet. Danach bestimmt sich der magnetische Fluß Ø in einem geschlossenen magnetischen Kreis aus der durch eine Spule erzeugten magnetomotorischen Kraft $\mu_o.N.I$ ($\mu_o = 4\pi.10^{-7}$ Vs/Am: Permeabilitätskonstante; N: Windungszahl der Spule; I: Stromstärke durch die Spule) und der Summe der "magnetischen Widerstände" $W_n$ der Elemente n des magnetischen Kreises nach folgender Beziehung /13,14/:

$$\emptyset = \frac{\mu_o.N.I}{\sum_n W_n} \qquad \text{(II.2)}$$

Der magnetische Widerstand $W_n$ ergibt sich aus der Länge $l_n$ eines Elementes n, seiner Permeabilität $\mu_n$ und des wirksamen Querschnitts $A_n$. $\mu_n$ und damit $W_n$ hängen im allgemeinen vom magnetisierenden Feld $H_i^n$ im Element n und von seiner Temperatur $T_n$ ab.

$$W_n(T_n, H_i^n) = \frac{l_n}{\mu_n(T_n, H_i^n).A_n} \qquad \text{(II.3a)}$$

Der gesamte magnetische Widerstand setzt sich aus dem des Eisenjoches J, dem der Luftspalten L zwischen den Polschuhen und der Probe, und dem der Probe P zusammen. Für die magneti-

schen Widerstände des Eisenjoches J, $W_J(T_J,H_i^J)$, der Luftspalten L, $W_L(T_L,H^L)$ und der Probe P, $W_P(T_P,H_i^P)$ ist somit anzusetzen:

$$W_J(T_J,H_i^J) = \frac{l_J}{\mu_J(T_J,H_i^J).A_J}$$

$$W_L(T_L,H^L) = \frac{l_L}{\mu_L(T_L,H^L).A_L} \qquad \text{(II.3b)}$$

$$W_P(T_P,H_i^P) = \frac{l_P}{\mu_P(T_P,H_i^P).A_P}$$

Die Indizes J, L und P beziehen sich auf die entsprechenden Größen des Joches (J), der Luftspalten L, und der Probe (P). $\mu_L$ ist temperatur- und feldunabhängig: $\mu_L \approx 1$. $W_L$ ergibt sich somit zu $W_L \approx l_L/A_L$ ($l_L = 2 \cdot 0{,}5$ mm = 1 mm). Danach läßt sich Gl. II.2 schreiben als:

$$\Phi = \frac{\mu_0.N.I}{W_J(T_J,H^J) + W_P(T_P,H_i^P) + W_L} \qquad \text{(II.4)}$$

Die Kraftflußdichten $B_J$ ($= d\Phi/dA_J$) im Eisenjoch J, $B_L$ ($=d\Phi/dA_L$) in den Luftspalten L, und $B_P$ ($=d\Phi/dA_P$) in der Probe P gehen jeweils an der Grenzfläche zwischen J und L und zwischen L und P stetig ineinander über /13,14/. Mit

$$B_J = \mu_o \mu_J(T_J, H_i^J).H_i^J = \mu_o \mu_L.H^L = B_L \qquad \text{(II.5a)}$$

$$B_L = B_P = \mu_o \mu_P(T_P, H_i^P).H_i^P \qquad \text{(II.5b)}$$

gilt für die magnetisierenden Felder in den Polschuhenden und in der Probe $H_i^J$ bzw. $H_i^P$ /13,14/:

$$H_i^P/H_i^J = \mu_J(T_J, H_i^J)/\mu_P(T_P, H_i^P) \qquad \text{(II.6)}$$

Die Permeabilitäten $\mu_J(T_J, H_i^J)$ und $\mu_P(T_P, H_i^P)$ und damit die magnetischen Widerstände $W_J(T_J, H_i^J)$ und $W_P(T_P, H_i^P)$ sind bekannt (siehe z.B. Tabellenwerte in /14/, S.207 oder /13/, S. 570). Ø läßt sich ausdrücken als

$$\text{Ø} = B_P.A_P = \mu_o \mu_P(T_P, H_i^P).H_i^P.A_P = \frac{\mu_o.l_P.H_i^P}{W_P(T_P, H_i^P)} \qquad \text{(II.7)}$$

Mithilfe von Gl. II.4 kann Ø eliminiert werden. Man erhält eine Beziehung zwischen dem Spulenstrom I und $H_i^P$:

$$H_i^P = \frac{N.I.W_P(T_P, H_i^P)}{l_P.(W_P(T_P, H_i^P) + W_J(T_J, H_i^J) + W_L)} \qquad \text{(II.8)}$$

Befindet sich eine Probe im paramagnetischen Zustand, dann ist $\mu_P(H_i^P) \approx 1$ und somit annähernd gleich der Permeabilität des Vakuums (bzw. der Luft). Die Feldstärke $H_i^P$ läßt sich in diesem Fall einfach durch Messung der Luftfeldstärke $H^L$ zwischen den Polschuhen bestimmen (siehe hierzu Abb. II.5). Zusätzlich kann $H_L^L$ zur Messung von $W_J(T_J, H_i^J)$ verwendet werden.

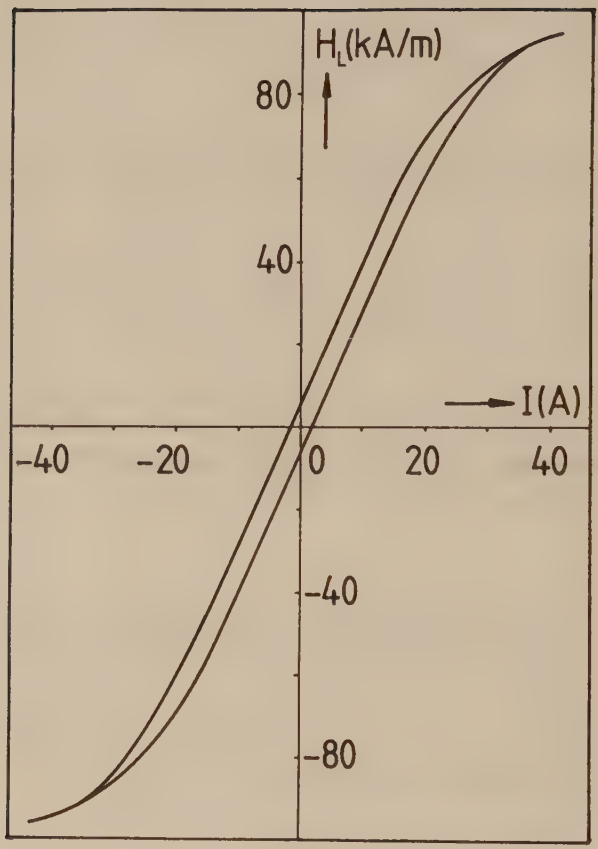


Abb. II.5: Luftfeld $H_L$ zwischen den Polschuhen in Abhängigkeit vom Spulenstrom I (ohne Probe gemessen)

## II.2.3. Präparation von Einkristalloberflächen

### a) Orientierung und Sägen

Einkristalline Proben werden aus zylindrischen Massiveinkristallen (10 - 20 mm Ø) hergestellt. Dabei erfolgt zunächst eine Groborientierung mit dem Laue-Rückstreuverfahren. Eine spezielle Goniometerhalterung erlaubt die exakte Fixierung jeder beliebigen Stellung des Einkristalls bezüglich der Basisfläche der Halterung.

Das Zersägen der Massiveinkristalle in ca. 2 mm dicke Scheibchen parallel zu einer vorher festgelegten Kristallfläche erfolgt in der Goniometerhalterung mit einer Wolframdrahtsäge: ein in Korundschmirgelaufschlämmung laufender Wolframdraht (Ø = 0.154 mm) wird abwechselnd von zwei Drahtrollen auf- und abgespult, der Kristall wird mit Hilfe des vom Draht mitgenommenen Schmirgels zerschnitten. Die Schnittzeit längs seines Durchmessers (3/8") beträgt etwa 20 Stunden. Anschließend werden die abgesägten Kristallscheibchen mit der Drahtsäge auf Rechteckform mit den Maßen 15 mm Länge und 8 mm Breite gebracht; die Dicke der Scheibchen bleibt unverändert. Eine Abweichung des Winkels zwischen Schnittfläche und der vorher festgelegten Kristallfläche ist bei diesem Verfahren kleiner als 2°.

Zur Präzisionsorientierung der so erhaltenen Kristalloberflächen bedient man sich eines Röntgendiffraktometers. Dazu werden die Plättchen auf die Stirnfläche eines speziellen zylinderförmigen Kristallhalters geklebt, deren Normale mit Hilfe zweier Mikrometerschrauben gegenüber der Zylinderachse innerhalb eines Kegels mit einem Öffnungswinkel von 5° beliebig geneigt werden kann. Die Einstellgenauigkeit ist besser als 0,01°. Damit läßt sich die gewünschte Kristallebene in dem Röntgendiffraktometer mit einer Genauigkeit von etwa 0,01° senkrecnt zur Zylinderachse stellen. Das Probenplättchen wird

nun zum anschließenden Vorschleifen und Polieren auf dem Kristallhalter mit derselben Einstellung belassen.
Beim Vorschleifen rotiert der Kristallhalter in einem Schlitten auf einer Naßschleifpapierscheibe (Körnung 600), wobei die Halterachse senkrecht auf der Schleifscheibenebene steht.
Durch die vorhergehende Feinorientierung lassen sich so genau orientierte Kristalloberflächen erzeugen: der Normalenwinkel zwischen kristallographischer und geometrischer Oberfläche ist kleiner als 0,02°.

b) Polieren

Erfahrungsgemäß lassen sich ausreichende Oberflächenqualitäten mit einer Logitech-Poliermaschine erzielen. Auf einer rotierenden Bleiplatte, an deren Oberfläche Diamantkorn eingearbeitet ist, gleitet ein nur an einem Arm gehaltener, frei rotierender schwerer Schlitten. In seiner Mitte ist der Kristallhalter (mit der Achse senkrecht zur Polierfläche) frei höhenbeweglich angebracht. Mittels Federdruck läßt sich das Gewicht des Halters kompensieren, so daß die Kristalloberfläche mit einstellbarem Auflagedruck poliert wird. Dabei benutzt man zunächst eine mittlere Diamantkorngröße von 7 µm und verwendet anschließend Diamantkörner von 1 µm mittlerer Größe auf der Bleiplatte. Nachpolieren mit Diamantkorn von 0,25 µm mittlerer Größe beseitigt die noch vorhandenen sichtbaren Rillen.

c) Glühen

Nach dem Polieren werden die vom Kristallhalter abgelösten Proben zum Ausheilen von Kristallfehlern geglüht. Dies geschieht mit dem Elektronenbeschußheizofen in der Probenpräparationskammer.
Die verwendeten Einkristallproben werden dabei bei etwa 80 % ihrer Schmelztemperatur (in K) 24 h unter Wasserstoffatmosphäre

(Partialdruck $10^{-3}$ mbar) geglüht.
Die polierte Oberfläche ist dabei mit einem hochpolierten Saphirplättchen abgedeckt, um Abdampfen zu verhindern. Zur Vermeidung größerer Temperaturgradienten beim Abkühlen wird die Abkühlgeschwindigkeit unter 100°C/h gehalten. Ein zusätzlicher Effekt des Glühens neben dem Ausheilen von Kristallfehlern ist eine weitgehende Einebnung der Oberfläche infolgt von Selbstdiffusion /15/. Elektronenmikroskopische Aufnahmen derart präparierter Kristalloberflächen zeigen keine wesentlichen Unebenheiten mehr /16/.

d) Endpräparation der Kristalloberflächen

Die Oberflächen der einmalig geglühten Kristalle weisen in der Regel mehr oder weniger starke Verunreinigungen auf (hauptsächlich Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor; Nachweis über Augerelektronenspektroskopie), entstanden durch Segregation von Volumenverunreinigungen an der Oberfläche. Sehr starke, mit dem Auge sichtbare Verunreinigungen werden durch erneutes Polieren der Oberfläche mit 0,25 µm-Diamantkorn auf Bleiplatte und anschließendem nochmaligen Glühen beseitigt, wobei dieser Zyklus solange wiederholt wird, bis die Restverunreinigung etwa zwei Monolagen auf der Oberfläche nicht mehr überschreitet.
Diese relativ geringen Verunreinigungen werden durch Beschuß der Oberfläche mit 600 eV-Argon-Ionen (Sputtern) abgetragen. Die dadurch erfolgte Störung des Kristallgitters der Oberfläche wird durch Tempern bei 300 - 500°C ausgeheilt. Die erneute Segregation von Verunreinigungen aus dem Volumen wird bei diesen Temperaturen gegenüber den vorherigen hohen sehr vermindert. Im allgemeinen erhält man nach zahlreichen Sputter-Temper-Zyklen einkristalline Oberflächen mit Restverunreinigungen von weniger als 0,05 Monolagen. Die Kristallstruktur

der nun ausreichend präparierten Oberflächen wird mit Hilfe von Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) untersucht.

Für die in dieser Arbeit aufgeführten Materialien ergeben sich im einzelnen folgende optimale Präparationsprozesse:

Nickel und Kupfer: Nach Glühen bei 1250°C (Ni) bzw. 870°C (Cu) in $H_2$-Athmosphäre hauptsächlich S, Cl, C an der Oberfläche nachweisbar. Zahlreiche Sputter-Temper-Zyklen verringern diese Verunreinigungen auf weniger als 0,01 Monolagen (siehe Abb. II.6a und b).
Die Einkristallinität der Oberflächen wird durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) an den Kristalloberflächen überprüft. Alle präparierten Einkristalloberflächen zeigen scharfe Beugungsreflexe, die Kennzeichen für die Einkristallinität der untersuchten Oberflächen sind.

Chrom: Nach Glühen bei 1450°C hauptsächlich S, Cl, C und O an der Oberfläche. C ist auch nach mehreren Sputter-Temperzyklen bis 500°C nur langsam zu entfernen. Die Restverunreinigung beträgt weniger als 0,05 Monolagen C und O (siehe Abb. II.7a)
LEED-Untersuchungen ergeben bei dieser Restverunreinigung eine (c2x2)-Überstruktur der Oberfläche (siehe Abb. II.7b und c).

Gadolinium: Atomar reine Gd-Oberflächen werden durch Aufdampfen von senr reinem Gd (99,99%) auf verschiedene, zuvor polierte Substrate (Cu, Gd) bei 600K hergestellt. Die Aufdampfrate ist $< 0{,}2$ nm/s. Derart aufgedampfte Filme besitzen eine hochgradige Orientierung ihrer Kristallstruktur mit der Basisebene des hcp-Gitters parallel zur Oberfläche /17/. Die so erhaltenen reinen Gd-Oberflächen können daher überwiegend als (0001)-Oberflächen mit geringen Anteilen anderer Orientierungen angesehen werden.

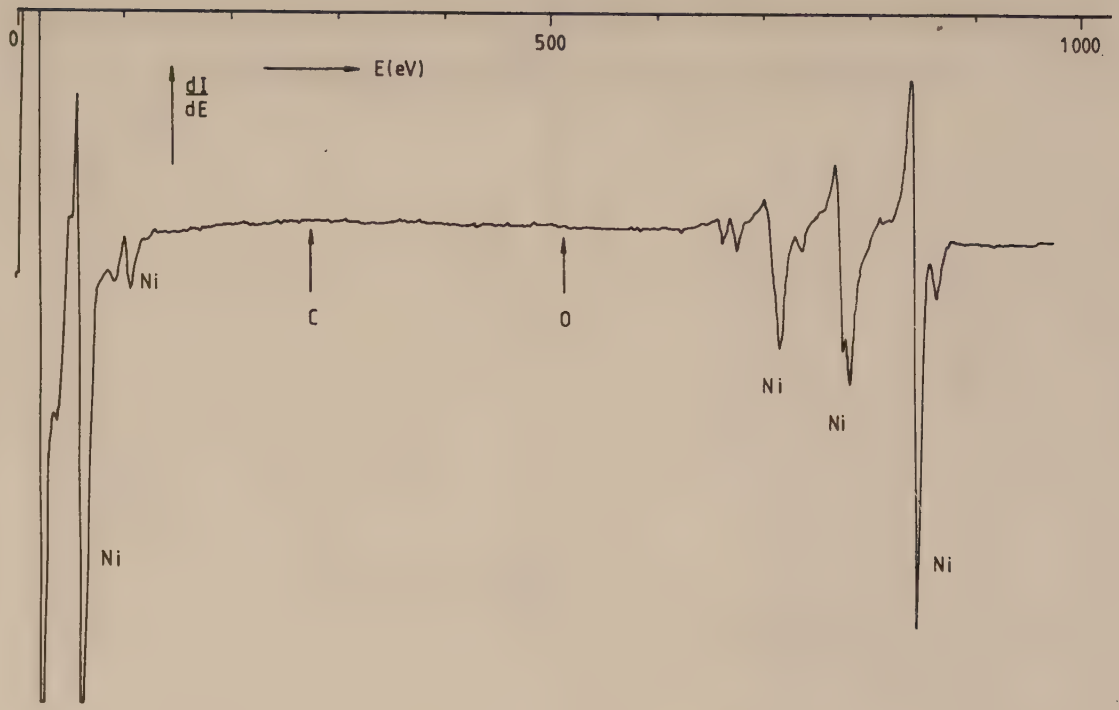


Abb. II.6a: Augerelektronenspektrum einer Ni(100)-Einkristalloberfläche

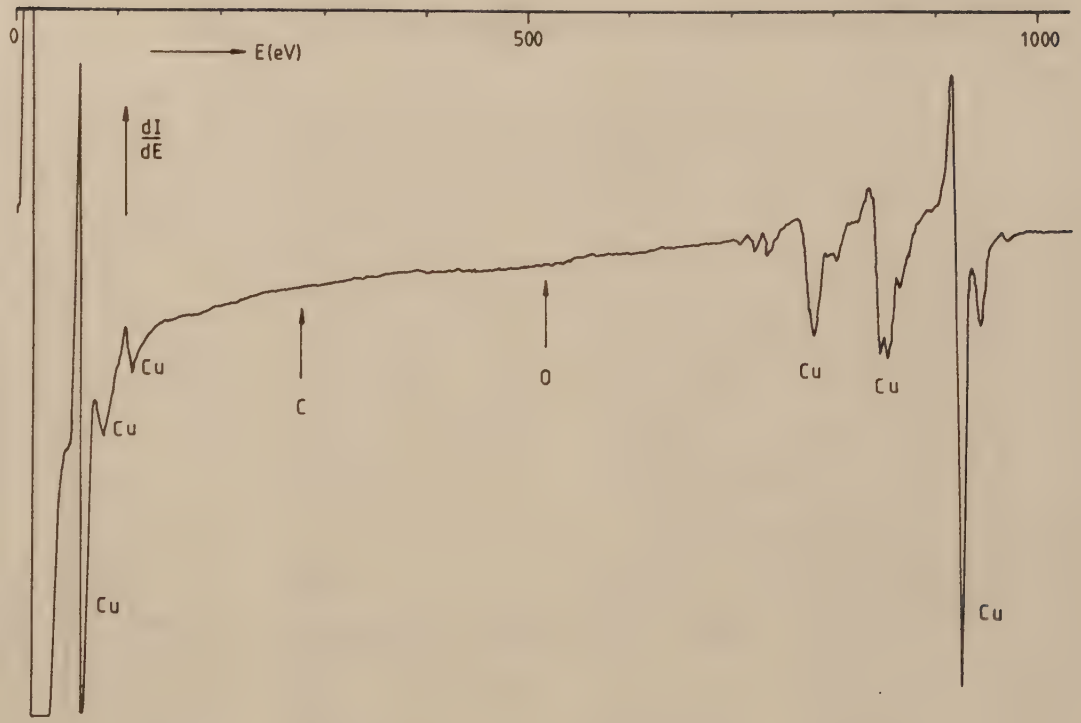


Abb. II.6b: Augerelektronenspektrum einer Cu(100)-Einkristalloberfläche

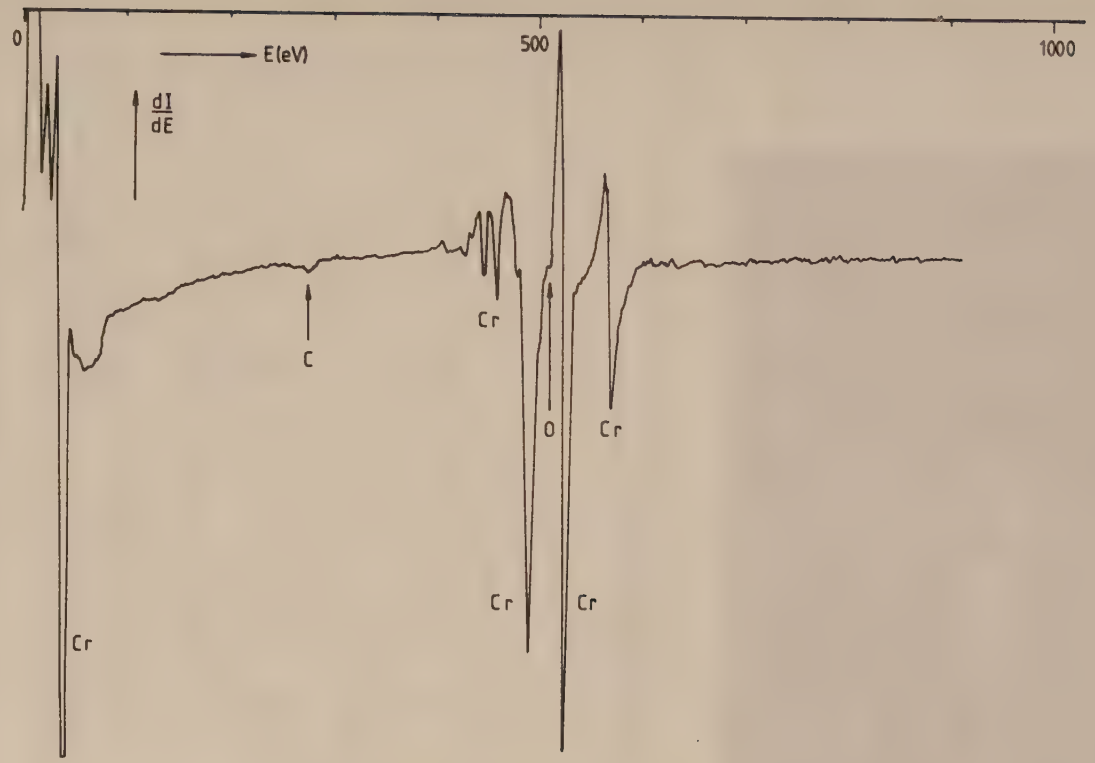


Abb. II.7a: Augerelektronenspektrum einer Cr(100)c(2x2)-Einkristalloberfläche

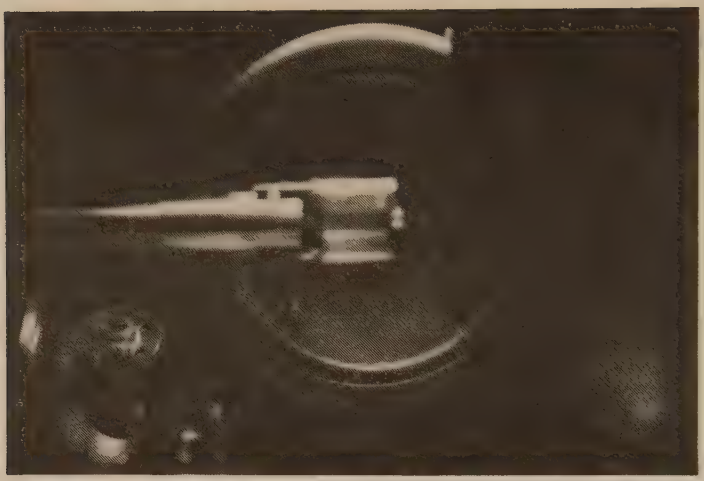

Abb. II.7b: LEED-Aufnahme einer Cr(100)c(2x2)-Einkristalloberfläche; Elektronenenergie: 38 eV

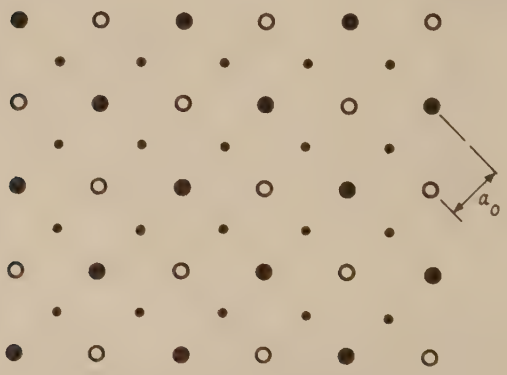


Abb. II.7c: Modell für die Atomanordnung an einer rekonstruierten Cr(100)c(2x2)-Einkristalloberfläche; (●): oberste Atomlage, (○): 2. Atomlage, z. T. verdeckt durch (●), (•): 3. Atomlage; $a_o$: Gitterkonstante von Cr ($a_o$ = 0,288 nm)

Die Curietemperatur der unter diesen Bedingungen aufgedampften Filme wird in situ mit Hilfe der in der Probenpräparationskammer eingebauten Spule über eine induktive Methode nach Anders, Herzum und Stierstadt /18/ gemessen. Meßgröße ist hierbei die komplexe Suszeptibilität $\chi$. Der Ermittelung der Curietemperatur $T_c$ eines ferromagnetischen Systems liegt dabei die starke Änderung von $\chi$ bei $T_c$ zugrunde. Abb. II.8c zeigt ein derartige Meßkurve für Gd.
Die für die verschiedenen Proben bestimmten Werte für $T_c$ liegen bei $T_c = (292{,}5 \pm 1)$ K.

Die Herstellung ultrareiner Gd-Oberflächen erfordert wegen der hohen Reaktionsenthalpie von Gd mit O ($16.10^5$ J/mol /19/, zum Vergleich $H_2$ mit O: $2{,}3.10^5$ J/mol) extreme Vakuumbedingungen, um die Oberflächen sauerstoffrei zu halten. Mithilfe von Augerelektronenspektroskopie (AES) läßt sich Stadium und Verhalten der Oxidation einfach charakterisieren. Die Abb. II.8a und b zeigen je ein Augerelektronenspektrum einer frisch aufgedampften, reinen Gd-Oberfläche (a), und einer vollständig oxidierten Gd-Oberfläche (b). Hauptkennzeichen der reinen Oberfläche ist neben der geringen Höhe des O-Peaks das Vorhandensein der beiden Gd-Valenzbandübergänge $N_2N_{4,5}O_{2,3}$ (122 eV) und $N_3N_{4,5}N_{6,7}$ (129 eV) neben den anderen großen Gd-Valenzbandübergängen $N_{4,5}N\bar{6},_7O_{2,3}$ (109 eV) und $N_{4,5}N\bar{6},_7N\bar{6},_7$ (142 eV) /20/. Eine Abschätzung des relativen Anteils von O zu Gd ergibt nach /21/ einen Wert von $\approx 0{,}015$.

Im Gegensatz zur nicht oxidierten sind im AES-Spektrum einer oxidierten Gd-Oberfläche (Abb. II.8b) die beiden Gd-Peaks bei 122 eV und 129 eV verschwunden; dafür taucht ein neuer

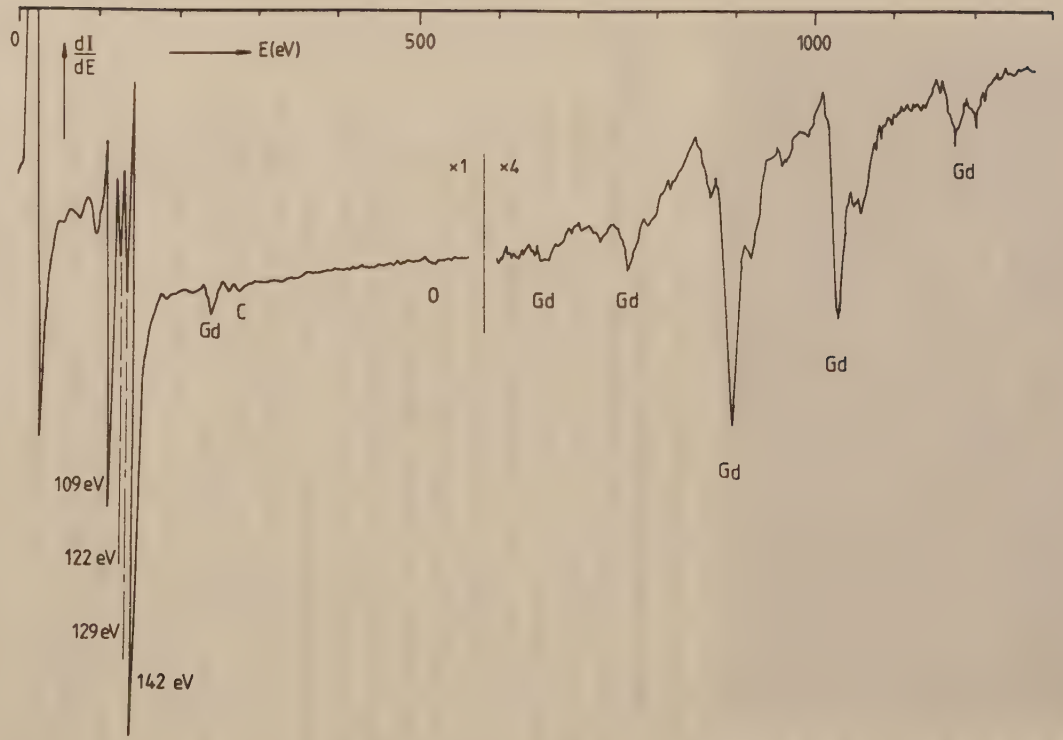


*Abb. II.8a: Augerelektronenspektrum einer atomar reinen Gd-Oberfläche*

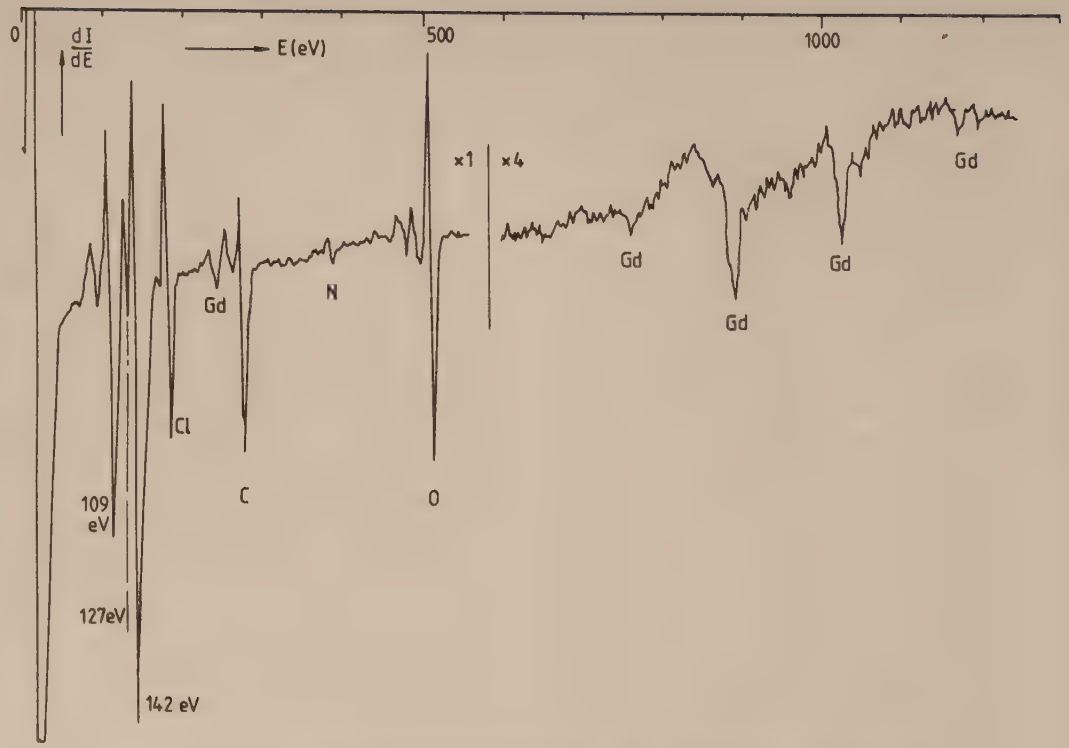


*Abb. II.8b: Augerelektronenspektrum von einer vollständig oxidierten Gd-Oberfläche*

einzelner Gd-Peak bei 127 eV auf, neben dem geschätzten O-Anteil von ≈ 0,5 ein deutliches Kennzeichen vollständiger Oxidation der Gd-Oberfläche.

Die Schichtdicke der bei der Messung verwendeten aufgedampften Filme beträgt jeweils 500 nm, das entspricht etwa 1800 Atomlagen bei einem angenommenen Lagenabstand von 0,28 nm (in der c-Achse des hexagonalen Gitters für c = 0,56 nm bei hcp-Struktur). Derartige Filme sind, abgesehen vom unmittelbaren Temperaturbereich um $T_c$, in dem die Abmessungen der Probe wegen des Anwachsens der Korrelationslänge mit eingehen (etwa für $T/T_c - 1 < 10^{-3}$), ausreichend dick, um in ihrem Inneren die magnetischen Volumeneigenschaften von massiven Gd zu besitzen /22/.

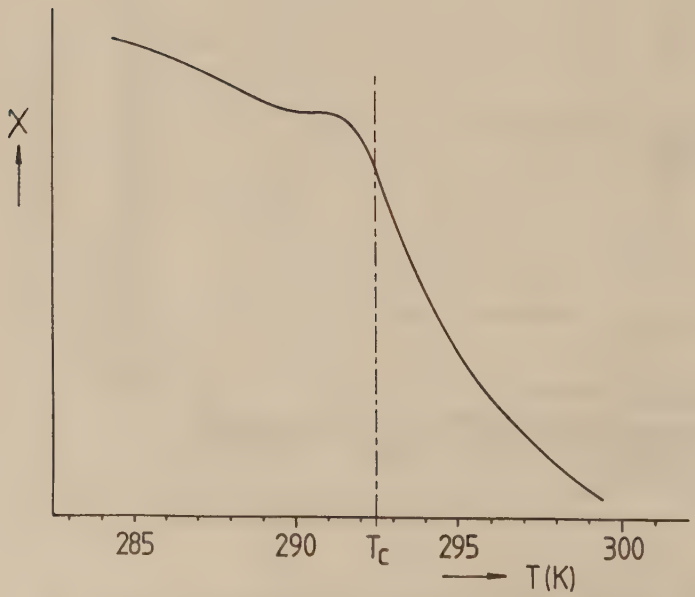


*Abb. II.8c: Bestimmung der Curietemperatur der Gd-Proben über die komplexe Suszeptibilität χ; hierbei liegt die starke Änderung von χ bei $T_c$ zugrunde (nach Anders /18/)*

## II.3. Detektion von langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung (Fernordnung) mit "Einelektroneneinfang"

Das Nachweisprinzip von ESP mit Einelektroneneinfang ist bereits anderweitig ausführlich behandelt /7/ und wird hier nur übersichtsmäßig und in Anlehnung an /7/ beschrieben.

### II.3.1. Definition von Elektronenspinpolarisation ESP und Deuteriumkernspinpolarisation

a) Elektronenspinpolarisation

Ein Spin 1/2-Teilchen kann anhand der Pauli'schen Spinmatritzen $S_x$, $S_y$, $S_z$ beschrieben werden. Dabei läßt sich eine ESP mit Hilfe dieser Matritzen definieren als Polarisationsrektor P:

$$P = (\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle) \qquad \text{(II.9)}$$

wobei $\langle S_i \rangle$ mit i = x,y,z die Erwarungswerte von $S_i$ darstellen /24/.

Bei diesen Experimenten wird die z-Achse willkürlich in Richtung der Magnetisierung der Proben gelegt, so daß für die Angabe der ESP nur $\langle S_z \rangle$ wesentlich ist. Die ESP P läßt sich dann darstellen als:

$$P = P_z = \langle S_z \rangle = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad . \qquad \text{(II.10)}$$

$n_-$ und $n_+$ sind die Erwartungswerte für die Besetzungsdichten von Elektronen mit Spin parallel ($m_s$ = + 1/2) bzw. antiparallel ($m_s$ = -1/2) zur z-Achse. (P liegt im Bereich zwischen -1 und +1; die Extremalwerte -1 und +1 werden jeweils bei vollständiger Ausrichtung aller Elektronenspins parallel bzw. antiparallel zur z-Achse erreicht.)

b) Deuteriumkernspinpolarisation

Deuteronen sind Teilchen mit Spin S = 1 und besitzen demnach drei Einstellungsmöglichkeiten bezüglich einer Quantisierungsachse. Spin 1-Teilchen lassen sich mit (3x3)-Matritzen als Spinoperatoren $S_i$ (i = x,y,z) beschreiben /25/. Dabei wird durch Angabe der Vektorpolarisation P* und der kartesischen Tensorpolarisation $P_{ij}$ der Polarisationszustand dieser Teilchen eindeutig beschrieben /25,26/.

$$P^* = \frac{1}{\hbar}(\langle S_x\rangle, \langle S_y\rangle, \langle S_z\rangle) \qquad \text{(II.11)}$$

und

$$P_{ij} = \frac{3}{2\hbar}(\langle S_i S_j\rangle + \langle S_j S_i\rangle - \delta_{ij}) \qquad \text{(II.12)}$$

mit i,j = x,y,z und $\delta_{ij}$ = 1 für i = j bzw. = 0 für i ≠ j. Die ESP im Deuteriumatom ist korreliert mit der Tensorkomponente $P_{zz}$. $P_{zz}$ läßt sich ausdrücken als

$$P_{zz} = 1 - 3N_0 = 3(N_+ + N_-) - 2 \qquad \text{(II.13)}$$

$N_+$, $N_0$ und $N_-$ sind die Besetzungsdichten für die zu den magnetischen Quantenzahlen $m_d$ = +1, 0 bzw. -1 gehörigen Spineinstellungen. Diese Besetzungsdichten sind auf $N_+ + N_0 + N_- = 1$ normiert. $P_{zz}$ liegt im Bereich $-2 \leq P_{zz} \leq +1$.

II.3.2. Nachweisprinzip für ESP

Durch den Einfang spinpolarisierter Elektronen bei der Reflexion von Deuteronen an Festkörperoberflächen entstehen Deuteriumatome mit einer Hüllenspinpolarisation (zum Einfangprozess siehe die Abschnitte II.1. und II.5.). Bei einem nachfolgenden adiabatischen Übergang vom hohen Magnetfeld an der Probenoberfläche in ein schwaches magnetisches Führungsfeld wird über Hyperfeinwechselwirkung ein Teil dieser Hüllenpolarisation auf den Kernspin der gebildeten Deuteriumatome übertragen und führt so zu einer Kernspinpolarisation.
Zwischen der Komponente $P_{zz}$ der Kernspintensorpolarisation und der ESP P der eingefangenen Elektronen läßt sich folgender Zusammenhang ableiten:

$$P = 3P_{zz} \qquad \text{(II.14)}$$

$P_{zz}$ wird einfach mit Hilfe der Kernreaktion $T(d,n)\alpha$ bestimmt. Ein Maß für $P_{zz}$ ist hierbei die Anisotropie der räumlichen Winkelverteilung der emittierten $\alpha$-Teilchen. Sie wird über das Verhältnis Z der Zählraten $Z_A$ und $Z_B$ zweier Halbleiterdetektoren A und B in der Ebene senkrecht zum Strahl bestimmt. Für Z gilt:

$$Z = \frac{Z_A}{Z_B} = 2\,\frac{2 - P_{zz}}{4 + P_{zz}} \qquad \text{(II.15)}$$

Kombination mit den Gln. II.13 und 14 ergibt

$$P = 12\,\frac{1 - Z}{2 + Z} \qquad \text{(II.16)}$$

II.3.3. Eichung der Analysatoranordnung

Aufgrund eventuell vorhandener geometrischer und elektronischer Asymmetrien der Analysatoranordnung (Tritiumtarget, Detektoren, Elektronik) muß das gemessene Zählratenverhältnis $Z_A/Z_B$ der beiden Detektoren A und B zur Bestimmung der ESP nach Gl. II.16 erst mit dem Asymmetriefaktor der Analysatoranordnung gewichtet werden. Dieser läßt sich durch eine Eichung der Anordnung wie folgt bestimmen: An einem polierten Kupferplättchen derselben Dimensionen wie die verwendeten Einkristalle wird das in Abschnitt II.1. beschriebene Streuexperiment durchgeführt. Da die ESP von unmagnetisiertem Kupfer wegen seines paramagnetischen Verhaltens gleich Null ist, gibt das Verhältnis der Zählraten $C_A$ des Detektors A und $C_B$ des Detektors B die Asymmetrie der Anordnung wieder. Nach Durchdividieren des an beliebigen Proben gemessenen Zählratenverhältnisses $Z_A/Z_B$ durch das an Kupfer gemessene erhält man einen Wert Z, der nach Gl. II.16 die Bestimmung der tatsächlich an der zu messenden Probe vorhandenen ESP zuläßt. Für Z gilt:

$$Z = \frac{Z_A \cdot C_B}{Z_B \cdot C_A} \qquad \text{(II.17)}$$

Um sicherzugehen, daß dieses Eichverfahren auch an Oberflächen des Seltenen Erd-Metalls Gd anwendbar ist, wurde die Analysatoranordnung zusätzlich durch Einelektroneneinfang an Gd-Oberflächen bei hohen Temperaturen ($> 400$ K) geeicht. Bei diesen Temperaturen weit über der Curietemperatur (292,5 K) sollte sich Gd paramagnetisch (wie z.B. Kupfer) verhalten. Diese Eichung ergab eine maximale relative Abweichung von weniger als $10^{-3}$ von der Cu-Eichung.

Die Ermittlung der Zählraten $C_A$ und $C_B$ für Kupfer führte in einem Beispiel zu:

$C_A$ = 10 253 420 Impulse

$C_B$ = 10 000 000 Impulse

$$\frac{C_A}{C_B} = 1{,}025342 \pm 0{,}000444$$

In das Zählratenverhältnis Z zur Auswertung der ESP gehen vier Einzelzählraten ein: $Z_A$ und $Z_B$ der ESP-Messung, und $C_A$ sowie $C_B$ von der Eichmessung. Der Meßfehler dP für die ESP P hängt daher nur von den statistischen Schwankungen dieser Einzelzählraten (= Wurzel aus den Einzelzählraten) ab.
Für dP erhält man nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$dP = \frac{36}{(2 + Z)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{Z_A} + \frac{1}{Z_B} + \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_B}} \qquad \text{(II.18)}$$

## II.3.4. Nachweiselektronik

Wie bereits erwähnt, werden die bei der Kernreaktion T(d,n)α emittierten α-Teilchen von Oberflächen-Sperrschichtdetektoren registriert. Über nachfolgende Vor- und Hauptverstärker (VV bzw. HV) werden die ursprünglichen Strompulse in Spannungspulse umgewandelt. Diese Pulse können dann entweder von einem Vielkanalanalysator (VKA) verarbeitet oder über Pulshöhenanalysatoren (SCA) simultan auf einen Doppelzähler (DC) gegeben werden, wo das Zählratenverhältnis jederzeit abgelesen und über einen angeschlossenen Drucker (PR) ausgedruckt werden kann.
Abb. II.9 zeigt die Schaltung in Blockbildern.

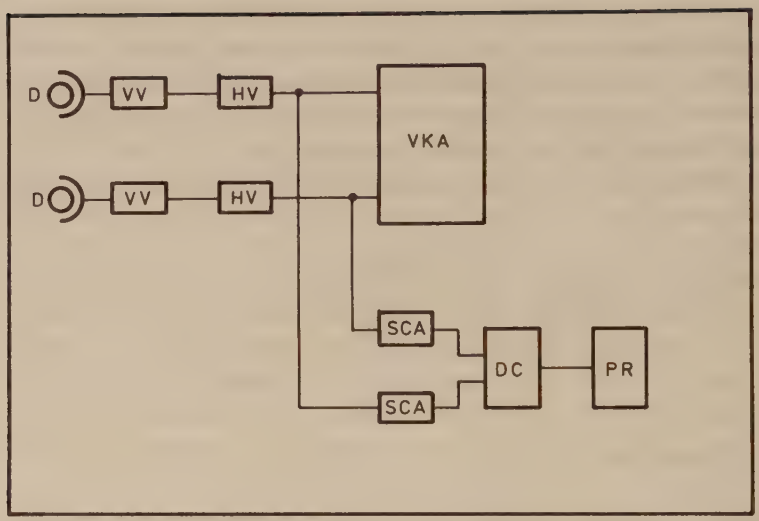


Abb. II.9: Schematische Darstellung der Anordnung der Nachweiselektronik für Einelektroneneinfang; D: Halbleiter-Sperrschichtdetektor; VV: Vorverstärker; HV: Hauptverstärker; VKA: Vielkanalanalysator; SCA: Pulshöhenanalysator; DC: Doppelzähler; PR: Drucker

## II.4. Detektion von "lokaler" ferromagnetischer Ordnung (Nahordnung) mit Zweielektroneneinfang

### II.4.1. Zur Ausdehnung der erfaßten Bereiche, Loss-Länge

Mit Zweielektroneneinfang kann "lokale" ferromagnetische Ordnung an Oberflächen in Bereichen atomarer Dimension erfaßt werden. Wie bereits in Abschnitt II.1. erläutert, beruht dies darauf, daß der Einfang zweier Elektronen durch ein Deuteron innerhalb eines Bereiches erfolgt, dessen maximale Ausdehnung der effektiven Wechselwirkungslänge des Deuterons mit der Oberfläche (einige hundert Gitterkonstanten) entspricht. Dabei ist die Spinstellung der beiden eingefangenen Elektronen wesentlich für die Bildung von negativen Deuteriumatomen.

Zur Zeit existiert noch keine geschlossene Theorie zur Bildung von negativen Deuterium-Ionen ($D^-$) während der Reflexion hochenergetischer Deuteronen an Festkörperoberflächen /27/. Ladungsaustauschprozesse zwischen einem bewegten Ion und einer Festkörperoberfläche lassen sich jedoch nach einer von Brandt und Sizmann bereits 1971 in Grundzügen vorgeschlagenen Theorie /29/ als eine Folge von sukzessiven Elektroneneinfang- und -verlustprozessen verstehen.
Die Strecke, die ein Ion dabei zwischen einem Einfang- und Verlustprozess im Mittel zurücklegt, wird als Loss-Länge l bezeichnet /28/. Es ist danach offensichtlich, daß l ein Maß für die Größe der Bereiche ist, aus denen jeweils zwei von den Deuteronen eingefangenen Elektronen stammen, und damit auch ein Maß für die Distanz, über die "lokale" ferromagnetische Ordnung detektiert wird.

In Tabelle II.1 sind Loss-Längen für neutralisierte Protonen Ho verschiedener Energien in Kohlenstoff (C) aufgelistet. Für 100 keV-Protonen liegt l z.B. bei 0,3 nm.

| E(keV) | 2000 | 1000 | 100 |
|---|---|---|---|
| l(nm) | 1,9 | 1,0 | 0,3 |

Tabelle II.1: Loss-Länge l in C für Protonen als Funktion der Protonenenergie (nach /28/)

Für 100 keV-Deuteronen in C läßt sich l nach den Ref. 23 und 28 zu l = 0,15 nm berechnen.

### II.4.2. Bildung von negativen Deuterium-Ionen an magnetischen Festkörperoberflächen

Zwei von einem Ion eingefangene Elektronen können entweder parallele oder antiparallele Spins besitzen und so einen Triplett- bzw. einen Singulett-Zustand bilden. Bei Verwendung von Protonen (bzw. Deuteronen) ist jedoch bekannt, daß $H^-$-$^3P_1$ (Triplett)-Zustände, wie z.B. der H(1s2s)-Zustand, keine stabilen gebundenen Zustände besitzen (dies gilt analog für $D^-$-$^3P_1$-Zustände). Nur der Singulett-Zustand $H^-(D^-)$-$^1S_0$ mit antiparallelen Elektronenspins ist energetisch stabil /10,11,12/. Entscheidend bei der $D^-$-Bildung ist daher die Bereitstellung von Elektronenpaaren mit antiparallelen Spins. Da mit steigender ESP die Dichte der Elektronenpaare mit antiparallelen Spins abnimmt, wird die $D^-$-Bildung bei der Reflexion von $D^+$-Ionen an einer ferromagnetischen Oberfläche daher mit steigender ESP zunehmend unterdrückt.

Die gesamte $D^-$-Bildung hängt, wie bereits in Abschnitt II.1. ausgeführt, nicht von der räumlichen Ausrichtung der einzelnen ferromagnetischen Domänen und damit auch nicht von der makroskopischen Magnetisierung der verwendeten Probe ab, da diese Umladungsprozesse und damit auch eine eventuelle Unterdrückung in der $D^-$-Bildung sich in jedem Fall innerhalb einer Domäne abspielt. Die einzige den Prozess beherrschende Quantisierungsist daher diejenige der Magnetisierung der entsprechenden Domäne.

Da bisher keine geschlossene Theorie zur Bildung und Lebensdauer von $D^-$-Ionen bei der Reflexion von $D^+$-Ionen an Festkörperoberflächen existiert /27/, beziehen wir in einer ersten einfachen Näherung das gemessene Ladungszustandsverhältnis $R := D^-/D^+$ auf die Spindichten $n_-$ und $n_+$ (für Spins parallel bzw. antiparallel zur herrschenden Magnetisierung) für die an den Oberflächen zum Einfang verfügbaren Elektronen (siehe dazu Abschnitt II.5.3.). Nach dieser Arbeitshypothese ist die Wahrscheinlichkeit für $D^-$-Bildung und damit die Größe des gemessenen negativen Deuteriumionenstromes $I_{D^-}$ proportional zur Dichte $n^{+-}$ der für den Einfang zur Verfügung stehenden Elektronenpaare mit antiparallelen Spins:

$$I_{D^-} \simeq n^{+-} \qquad \text{(II.19)}$$

$n^{+-}$ ist gleich dem Minimum von $n_+$ und $n_-$, $\min(n_+,n_-)$, da für alle Elektronen aus $\min(n_+,n_-)$ ein Partner mit antiparallelem Spin (aus dem Maximum von $n_+$ und $n_-$) existiert. Die Dichte der Elektronen, für die kein Partner mit antiparallelem Spin vorhanden ist, beträgt $|n_+ - n_-|$ (siehe dazu Abb. II.9-1).

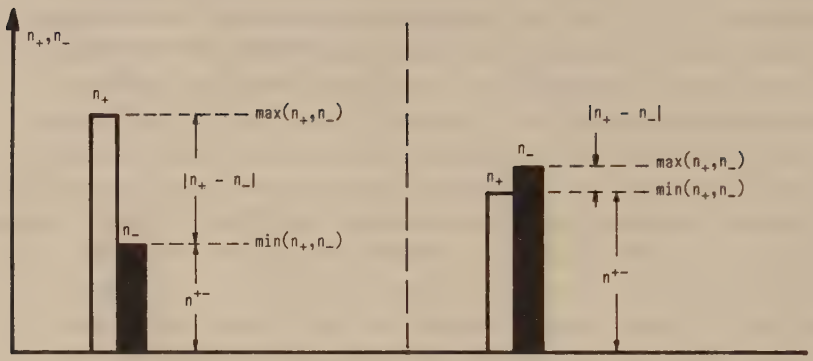


*Abb. II.9-1: $n^{+-}$ für zwei Beispiele von Spinverteilungen; links: $min(n_+,n_-) = n_-$ , rechts: $min(n_+,n_-) = n_+$*

Dies ergibt dann:

$$n^{+-} = min(n_+,n_-) = max(n_+,n_-) - |n_+ - n_-| =$$

$$= max(n_+,n_-) + min(n_+,n_-) - |n_+ - n_-| - min(n_+,n_-)$$

$$2 \cdot min(n_+,n_-) = max(n_+,n_-) + min(n_+,n_-) - |n_+ - n_-|$$

$$= n_+ + n_- - |n_+ - n_-|$$

Man erhält dann mit $n^{+-} = min(n_+,n_-)$:

$$n^{+-} = \frac{1}{2}(n_+ + n_- - |n_+ - n_-|) \qquad \text{(II.20)}$$

Mit der ESP P:

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \qquad \text{(II.10)}$$

erhalten wir damit unter Mitverwendung von Gl. II.19

$$I_{D^-} \approx 1 - |P| \qquad \text{(II.21)}$$

II.4.3. Auswertung der ESP

Zur Auswertung der ESP wird die $D^-$-Bildungswahrscheinlichkeit bei der Reflexion von 100 keV-Deuteronen an ferromagnetischen Oberflächen (z.B. Ni) mit $P \neq 0$ mit der entsprechenden $D^-$-Bildungswahrscheinlichkeit an paramagnetischen Oberflächen (z.B. Cu) mit $P = 0$ verglichen.
Es wird dazu angenommen, daß der neutrale bzw. restlich positive Anteil des Ionenstrahles nach der Oberflächenreflexion, $D^0$ bzw. $D^+$, nicht von der ESP, sondern im Wesentlichen nur vom Verhältnis der Projektilgeschwindigkeit v und der Bohr'schen Geschwindigkeit $v_0$ eines Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms abhängt /29,30/. Weiterhin ist bei der verwendeten Deuteronenenergie (100 keV) der neutralisierte Strahlanteil ($D^0$) weitgehend vom Material der reflektierenden Probe unabhängig. Man nimmt an, daß die Neutralisation noch im Wesentlichen auf der um ein bewegtes Ion aufgebauten Abschirmwolke von Kristallelektronen beruht, die für Materialien mit vergleichbarer Elektronendichte an der reflektierenden Oberfläche in etwa gleich ist /30/.

Dieser Sachverhalt wird durch Neutralisationsmessungen beim Durchschuß von Protonen und Deuteronen durch dünne Folien bestätigt, wobei der neutrale Strahlanteil für 50 keV-Protonen (entsprechend 100 keV-Deuteronen) etwa 40% beträgt /30/.
Da zudem der (ESP-abhängige) $D^-$-Anteil im reflektierten Strahl bei 100 keV-Deuteronen sehr klein ist ($\leq$ 1% vom gesamten reflektierten Teilchenstrom), kann der $D^+$-Anteil im reflektierten Strahl ($\approx$ 60%) für Materialien mit vergleichbarer Elektronendichte an der reflektierenden Oberfläche (wie z.B. Ni und Cu) in erster Näherung als gleich angesehen werden.
Wir normieren daher bei einer simultanen Strommessung von $D^-$ und $D^+$ ($I_{D^-}$ bzw. $I_{D^+}$) den $D^-$-Anteil auf den $D^+$-Anteil und bekommen damit ein Maß für die Unterdrückung der $D^-$-Bildung. Für niedrige Projektilenergien, wo $D^+$ sehr klein ist, könnte der $D^-$-Anteil auf den neutralen $D^0$-Anteil normiert werden.

Nach Gl.II.21 setzen wir für das Verhältnis der Ionenströme $R = I_{D^-}/I_{D^+}$ mit B als einer aus den oben angeführten Gründen für Ni und Cu als gleich angenommenen Konstanten an:

$$R := \frac{I_{D^-}}{I_{D^+}} = B(1 - |P|) \qquad \text{(II.22)}$$

Die Annahme, daß B für Ni und Cu in erster Näherung gleich ist, setzt allerdings voraus, daß die Reflexionsbedingungen (Reflexionswinkel $\alpha$ und Projektilgeschwindigkeit v) jeweils gleich sind, und daß die verwendeten Oberflächen unkontaminiert sind.
Für ein Material wie Cu mit $P = 0$ und Ni mit $P \neq 0$ ergibt sich dann bei Division der entsprechenden Gln. II.22 für Ni bzw. Cu:

$$R_{Ni} = B(1 - |P|_{Ni})$$

$$R_{Cu} = B(1 - 0) = B$$

$$\frac{R_{Ni}}{R_{Cu}} = 1 - |P|_{Ni}$$

und schließlich:

$$|P|_{Ni} = 1 - \frac{R_{Ni}}{R_{Cu}} \qquad \text{(II.23)}$$

Wir weisen hier auf die großen Vorteile dieser Methode hin:

1. Durch Simultanstrommessung von $D^-$ und $D^+$ erübrigt sich eine aufwendige und fehlerbehaftete Strahlstromnormierung des einfallenden Ionenstrahls und damit eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle (verursacht durch Geometrieprobleme bei der Targetstrommessung, Sekundärelektronenproduktion, Primärstrahlstromschwankungen usw.). Die Meßzeiten gegenüber anderen ESP-Meßmethoden (wie Mott-Detektor oder T(d,n)α-Kernreaktion) ist wegen der Einfachheit einer Simultanstrommessung drastisch verkürzt.
2. Die zu untersuchende Probe braucht nicht durch ein äußeres Feld magnetisiert werden, da der Elektroneneinfang immer innerhalb der spontan magnetisierten Domänen stattfindet und die räumliche Ausrichtung der Magnetisierung in diesen Domänen für die $D^-$-Bildung keine Rolle spielt. Somit können Beiträge eines äußeren Magnetfeldes, z.B. auf das Temperaturverhalten der magnetischen Ordnung, vernachlässigt werden.

Mit Zweielektroneneinfang wird nur der Betrag der ESP, nicht aber das Vorzeichen bestimmt. Dies ist jedoch mit gleichzeitiger ESP-Messung des neutralen Anteils $D^0$ des reflektierten Strahles einfach möglich.

Zusatz zu Seite 35

Gleichung II.23 beruht auf der Annahme, daß beide Elektronen gleichzeitig eingefangen werden ($D^+ + 2e^- \rightarrow D^-$). Bei einem nacheinander erfolgenden Einfang der beiden Elektronen ($D^+ + e^- \rightarrow D^0$; $D^0 + e^- \rightarrow D^-$; siehe dazu auch Ref. 11) ist die Wahrscheinlichkeit für den Einfang eines Elektrons mit Spinrichtung x (x = +,-) proportional zu $n_x$, der entsprechenden Spindichte, anzusetzen. Da ein zweites eingefangenes Elektron einen zum ersten Elektron entgegengesetzt gerichteten Spin (Spinrichtung $\bar{x}$ = -,+) besitzen muß, um zu einem energetisch stabilen Zustand für das so gebildete $D^-$-Ion zu führen, ist die Wahrscheinlichkeit für den Einfang des zweiten Elektrons proportional zu $n_{\bar{x}}$, der zu $n_x$ komplementären Spindichte. Die Bildung von $D^-$-Ionen bzw. $I_{D^-}$ ist dann proportional zu $n_x \cdot n_{\bar{x}}$ bzw. zu $n_+ \cdot n_-$: $I_{D^-} \propto n_+ \cdot n_-$. Für normierte Spindichten $n_+$ und $n_-$ ($n_+ + n_- = 1$) läßt sich dann schreiben:

$$I_{D^-} \propto n_+(1 - n_-) \qquad \text{(II.19/1)}$$

Mit $P = n_+ - n_-$ (siehe Gl. II.19 für $n_+ + n_- = 1$) ergibt sich dann:

$$I_{D^-} \propto 1 - P^2 \qquad \text{(II.21/1)}$$

Wird wie im o.a. Beispiel für Cu und Ni $I_{D^-}$ jeweils auf $I_{D^+}$ normiert, so erhält man analog zum bereits beschriebenen für $P_{Ni}$:

$$|P|_{Ni} = \sqrt{1 - \frac{R_{Ni}}{R_{Cu}}} \qquad \text{(II.23/1)}$$

Im Vergleich zu Gl. II.23 ergeben sich unter Anwendung von Gl. II.23/1 höhere ESP-Werte.

Zusatz zu Seite 123

Unter Verwendung von Gl. II.23/1 ergeben sich folgende Werte für den Betrag der "lokalen" ESP: Ni(100): |P| = 85%; Ni(110): |P| = 97%; Ni(111): |P| = 69%; Ni(210): |P| = 37%.

## II.5. Elektronenspinpolarisation und Elektroneneinfang an Festkörperoberflächen

### II.5.1. Auflösungsvermögen bei ECS im Ortsraum

Ein wesentliches Merkmal bei der Oberflächenstreuung von Deuteronen unter sehr kleinen Einfallswinkeln $\alpha$ ($< 0{,}8°$) und den bei diesen Experimenten verwendeten Deuteronenenergieen von 100 keV und 150 keV besteht in einer spiegelnden Reflexion an einer atomar ebenen Einkristalloberfläche. Hierbei beträgt die Wechselwirkungslänge eines Deuterons mit der Oberfläche mehrere hundert Gitterkonstanten /7,9/. Der Streuvorgang läßt sich auf verschiedene Art beschreiben /7/:

1. Behandlung der Streuung als eine Summe aufeinanderfolgender Kleinwinkelstöße eines Ions mit Einzelatomen in der Oberfläche. Dabei können Effekte wie thermische Gitterschwingungen oder Störungen in der periodischen Atomanordnung an der Oberfläche mit berücksichtigt werden.

2. Durch ein aus den Streupotentialen der einzelnen Oberflächenatome gemitteltes, planares Oberflächenpotential /31,32,33/. Verwendet werden abgeschirmte Coulomb-Potentiale vom Thomas-Fermi-Typ /34,35/ mit der Abschirmfunktion von Molière /36/ (TFM-Potential).

Wie in /7/ gezeigt, ist das TFM-Potential anwendbar zur Abschätzung eines minimalen Abstandes $d_{min}$ der Ionen von der ersten Atomlage bei der Reflexion. Dabei ist die kinetische Energie der Ionen senkrecht zur Oberfläche $E_n$ (= Querenergie) wesentlich, die durch den Reflexionswinkel $\alpha$ bestimmt ist:

$$E_n = E_o \sin^2\alpha = E_o\alpha^2 \qquad \text{(II.24)}$$

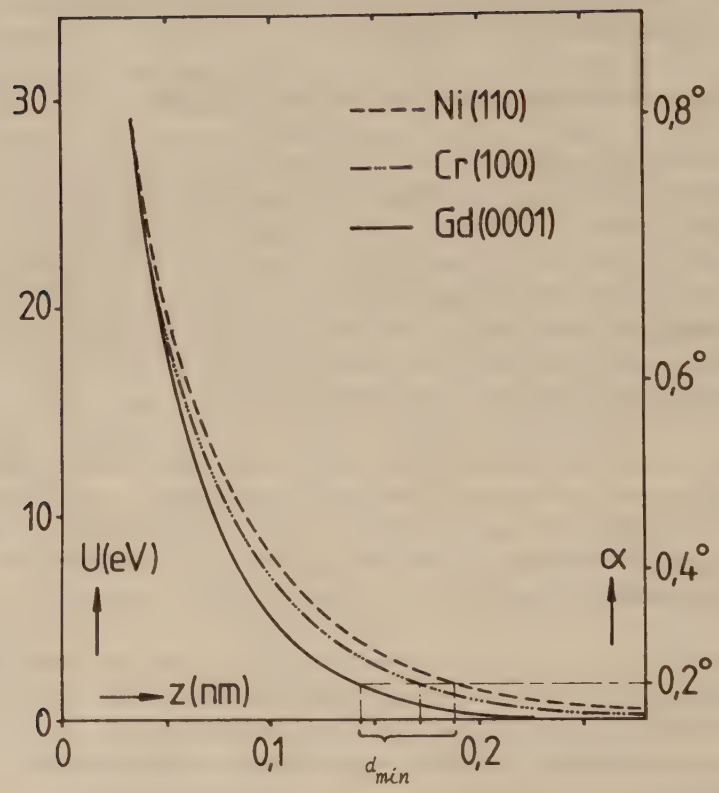


*Abb. II.10: Oberflächenpotentiale für Ni(110)-, Cr(100)- und Gd(0001)-Einkristalloberflächen als Funktion des Abstandes z von der Oberfläche; mitaufgetragen ist der der Querenergie von 150 keV-Deuteronen entsprechende Reflexionswinkel α und der daraus resultierende minimale Abstand der Deuteronen von der obersten Atomlage, $d_{min}$*

$E_0$ ist die kinetische Energie der Deuteronen. Für 150 keV-Deuteronen und $\alpha = 0{,}2°$ beträgt $E_n = 1{,}8$ eV.

Neben dem bereits in /7/ dargestellten Oberflächenpotential für Ni(110)-Oberflächen sind für diese Arbeit Oberflächenpotentiale des gleichen Typs für Gd(0001)- und Cr(100)-Oberflächen berechnet worden.
Das zugrundegelegte TFM-Potential V(z) läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$V(z) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot a \cdot N \cdot d}{2\epsilon_0} \left(0{,}017 \cdot e^{-\frac{6}{a}z} + 0{,}46 \cdot e^{-\frac{1{,}2}{a}z} + 1{,}17 \cdot e^{-\frac{0{,}3}{a}z}\right)$$

Hierbei ist $Z_1 = 1$ die Ladung des Projektils ($D^+$), $Z_2$ die der Targetatome, e die Elementarladung, $a = 0{,}885\, a_0/(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ der Thomas-Fermi-Radius ($a_0$: Bohr'scher Radius), N die Targetatomdichte, d der Kristallebenenabstand senkrecht zur Oberfläche, und $\epsilon_0$ die Influenzkonstante. Die zur Berechnung der TFM-Potentiale verwendeten Werte betragen für Cr(100) (Gd(0001)): $Z_2 = 24(64)$, $a = 0{,}015$ nm (0,011 nm), und $N \cdot d = 0{,}0012\,\text{nm}^2$ ($0{,}0009\,\text{nm}^2$).

Abb. II.10 zeigt den Verlauf dieser Potentiale für $D^+$-Reflexion an diesen Oberflächen. Wir erhalten für $E_n = 1{,}8$ eV ($\alpha = 0{,}2°$) einen minimalen Abstand $d_{min}$ von ca. 0,18 nm für Cr(100)- wie für Ni(110)- und ca. 0,14 nm für Gd(0001)-Oberflächen. Bei dieser Abschätzung von $d_{min}$ nach dem TFM-Potential ist das Bildkraftpotential, das nach Ohtsuki et al. /23/ von einer dynamischen Polarisation der Elektronen an der Oberfläche durch das Projektil herrührt, noch nicht berücksichtigt. Dieses geschwindigkeitsabhängige Potential wirkt anziehend und vermindert so $d_{min}$. Bei niedrigen Projektilenergien (im Bereich einiger keV) bestimmt es nach v. Gemmingen und Sizmann das effektive Oberflächenpotentioal wesentlich /11/. Sein Einfluß sinkt jedoch bei steigender Projektilgeschwindigkeit wegen der hier abnehmenden Abschirmung der Projektile.

Nach einer diesbezüglichen überschlagsmäßigen Abschätzung des Bildkraftpotentials nach Ref. 23 sollte sich für 100- bzw. 150 keV-Deuteronen nurmehr eine kleine Korrektur zum TFM-Potential ergeben. Dies würde $d_{min}$ dann lediglich geringfügig gegenüber dem oben angegebenen Werten erniedrigen.
Danach dringen die Deuteronen bei der Reflexion wegen ihrer geringen Querenergie nicht in den Festkörper ein, was zeigt, daß Elektroneneinfang nur im äußeren Ausläufer der Elektronendichte an der Oberfläche stattfindet.

Bisher liegen noch keine Rechnungen vor, die die Reflexion an magnetischen Oberflächen mit Hilfe dynamischer, selbstkonsistent berechneter Oberflächenpotentiale behandeln.

## II.5.2. Elektronenspinpolarisation an Festkörperoberflächen

In Abb. II.11 sind die nach der Spinrichtung aufgespaltenen Zustandsdichten für die Leitungselektronen in einem Übergangsmetall (Nickel) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E dargestellt. $n_+(E)$ und $n_-(E)$ sind dabei die Zustandsdichten (Elektronen pro Atom und eV) für Elektronen mit Spin antiparallel und magnetischem Spinmoment parallel (+) bzw. mit Spin parallel und magnetischem Spinmoment antiparallel (-) zur herrschenden Magnetisierung. Die Magnetisierung resultiert aus der unterschiedlichen Besetzung der Zustände für $n_+$-Spins ("Majoritäts- oder spin-down-Elektronen") und $n_-$ (Minoritäts- oder spin-up-Elektronen"). Die Zustände für beide Spinstellungen sind bis zur Fermienergie $E_F$ besetzt.

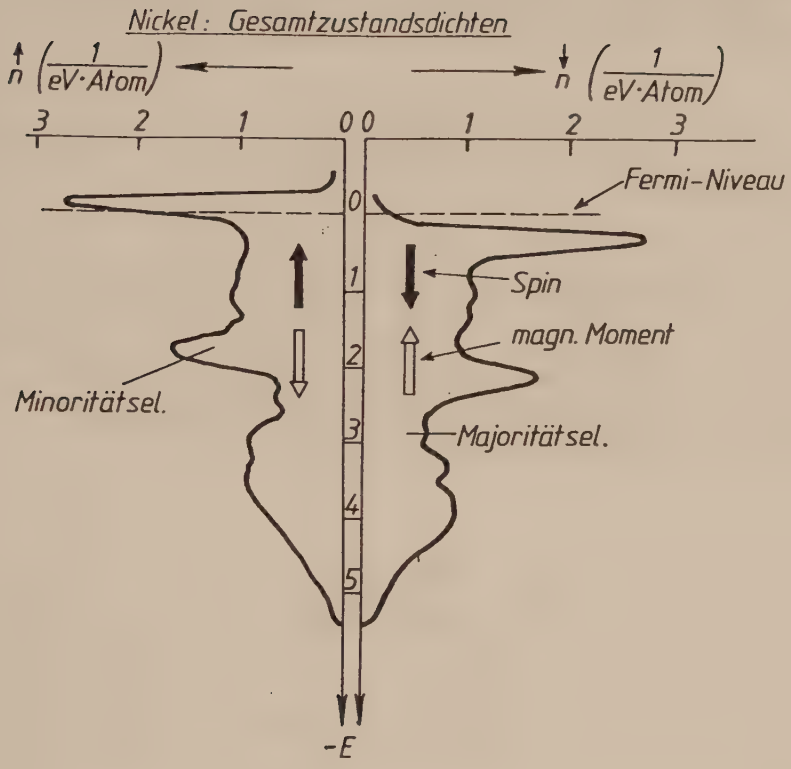


Abb. II.11: Zustandsdichten für Minoritäts- und Majoritätselektronen in Ni, nach Rechnungen von L. Hodges, H. Ehrenreich und N.D. Lang (aus Ref. 7)

Mit Hilfe der Zustandsdichten $n_+(E)$ und $n_-(E)$ für Majoritäts- (+) bzw. Minoritätselektronen (-) läßt sich die Elektronenspinpolarisation P nach Gl. II.10 ansetzen /7/:

$$P(E) = \frac{n_+(E) - n_-(E)}{n_+(E) + n_-(E)} \qquad \text{(II.25)}$$

Bei Einbeziehung sämtlicher besetzter, über alle Richtungen im Impuls (k-)Raum und über den gesamten Energiebereich integrierter elektronischer Zustände für Majoritäts- ($n_{+ges}$) und Minoritätsspinträger ($n_{-ges}$) resultiert aus Gl. II.10 die Gesamt-ESP $P_{ges}$ bzw. die Magnetisierung m (magnetisches Moment pro Atom) der Leitungselektronen:

$$P_{ges} = \frac{n_{+ges} - n_{-ges}}{n_{+ges} + n_{-ges}} \qquad \text{(II.26)}$$

$$m = (n_{+ges} - n_{-ges}) g \mu_B s \qquad \text{(II.27)}$$

$$P_{ges} = \frac{m}{g \mu_B s (n_{+ges} + n_{-ges})} \qquad \text{(II.28)}$$

mit g = 2 (Landefaktor des Elektrons), $\mu_B$ = Bohrsches Magneton, und s = 1/2 (Spinquantenzahl des Elektrons).

In Tabelle II.2 sind experimentell bestimmte Werte für m und nach Gl. II.28 berechnete Werte für $P_{ges}$ für die Übergangsmetalle Eisen (Fe), Kobalt (Co) und Nickel (Ni) aufgelistet.

| | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| $m(\mu_B/At)$ | 2,21 | 1,73 | 0,59 |
| $P_{ges}(\%)$ | +27 | +13 | +5,6 |

Tabelle II.1: Magnetisierung m und ESP $P_{ges}$ für die Übergangsmetalle Fe, Co und Ni

Die in Abb. II.11 dargestellten elektronischen Zustandsdichten resultieren aus einer Mittelung über sämtliche Kristallrichtungen <hkl> (h,k,l: Miller'sche Indizes). Tatsächlich hängt die Struktur der elektronischen Zustandsdichten stark von der Kristallrichtung bzw. von der Richtung der Impulsvektoren k der Elektronen im Impuls(k)-Raum ab /7/. Für die einzelnen Richtungen <hkl> im Impuls-Raum, die mit den jeweiligen (hkl)-Oberflächen korreliert sind, lassen sich von der Energie der jeweiligen elektronischen Zustände abhängige ESP-Werte P(hkl,E) ableiten. Für die ESP von Elektronen in den höchsten besetzten Energiezuständen (Fermienergie $E_F$) $P(hkl,E_F)$ wird nach Gl. II.25 angesetzt:

$$P(hkl,E_F) = \frac{n_+(hkl,E_F) - n_-(hkl,E_F)}{n_+(hkl,E_F) + n_-(hkl,E_F)} \qquad (II.29)$$

Die bei den Übergangsmetallen Fe, Co und Ni vorhandene Magnetisierung rührt im Wesentlichen von den Elektronen in der unvollständig aufgefüllten 3d-Schale her. Die Besetzung dieser Schale mit Majoritäts- und Minoritätselektronen ($n_+ges$ bzw. $n_-ges$; entspricht $P_{ges}$) ist durch $n_+(E_F)$ und $n_-(E_F)$, die spinpolarisierten Zustandsdichten bei $E_F$ bestimmt /37/. Demnach ist im Bild freier Leitungselektronen die makroskopische Magnetisierung M (magnetisches Moment/Volumen, proportional zu m) korreliert mit der ESP der Fermielektronen $P(hkl,E_F)$.

Bei ferromagnetischen Metallen der Seltenen-Erd-Elemente (z.B. Gd) rührt der Hauptbeitrag der Magnetisierung von der ungefüllten 4f-Schale her. Es wird im Rahmen der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)-Theorie /38/ angenommen, daß die ferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der 4f-Schalen indirekt über die Leitungselektronen der 5d- und 6s-Schalen erfolgt. Diese Kopplung führt zu einer Polarisation der Leitungselektronen.
Nun ist aus Neutronenstreuexperimenten bekannt, daß bei Gd die Elektronenspinpolarisation der gesamten Leitungselektronen $P_{ges}$ (gem Gl. II.26) zum Erwartungswert der z-Komponente der lokalisierten 4f-Spins $\langle S_z \rangle_{4f}$ bzw. zur Gesamtmagnetisierung M(T,H) proportional ist /39/ (T: Temperatur, H: Magnetfeld).

$$M(T,H) \propto \langle S_z \rangle_{4f}(T,H) \propto P_{ges}(T,H) \qquad (II.30)$$

Moon et al. /39/ finden, daß diese Beziehung im gesamten untersuchten Temperaturintervall von 96 K bis 313 K, also auch oberhalb der Curietemperatur $T_c$ (= 292,5 K), gültig ist.

Welche Erkenntnisse lassen sich hieraus über die ESP der Fermielektronen gewinnen?
Man weiß, daß sich die energetischen Zustände der Leitungselektronen bei Gd im Rahmen von ferromagnetischen Bandstruk-

turrechungen darstellen lassen /40/. Dabei ist $P_{ges}(T,H)$ wie bei den Übergangsmetallen durch die spinpolarisierten Zustandsdichten für spin-upund spin-down-Elektronen am Fermiveau und somit durch die ESP der Elektronen mit Fermienergie $P(T,H,E_F)$ bestimmt /37/.
Eine für das Verständnis der Temperatureigenschaften von "Band-Ferromagnetika" (darunter fallen z.B. ferromagnetische Metalle, da sich ihre elektronische Struktur im Rahmen von Bandstrukturrechnungen darstellen läßt) wesentliche Frage ist, von welcher Art der Zusammenhang zwischen $P_{ges}(T,H)$ und $P(T,H,E_F)$ als Funktion von der Temperatur T ist. Der einfachste Ansatz dazu läßt sich als von T unabhängiger Proportionalitätszusammenhang schreiben: $P_{ges}(T,H) \simeq P(T,H,E_F)$.
Eine Proportionalität zwischen $P_{ges}(T,H)$ und $P(T,H,E_F)$ ist allerdings nicht trivial. Hierbei wird nämlich vorausgesetzt, daß die Austauschaufspaltung $\Delta E$ zwischen den spin-up- und spin-down-Zustandsdichten in erster Näherung temperaturunabhängig ist, und sich somit auch beim Durchgang durch $T_c$, der Curietemperatur, nicht verändert. Die Austauschaufspaltung $\Delta E$ (siehe Abb. II.11 und Abschnitt III.2.3.) beschreibt die energetische Verschiebung der Zustände für Majoritätselektronen $n_+(E)$ gegenüber denjenigen für Minoritätselektronen $n_-(E)$ und ist im Bild freier Leitungselektronen (Bandstrukturrechnungen) korreliert mit der ferromagnetischen Kopplung. Wie in dieser Arbeit und bei Photoemissionsexperimenten /41/ gezeigt ist, ist die Austauschaufspaltung $\Delta E$ z.B. bei Nickel in erster Näherung auch oberhalb von $T_c$ nicht von der Temperatur abhängig. Dies bewirkt eine nicht mit der magnetischen Fernordnung bzw. mit $T_c$ korrelierten magnetischen Nahordnung.
Auch bei Gd existieren nach Neutronenstreumessungen Anzeichen für magnetische Nahordnung weit oberhalb von $T_c$ /42/. Diese Messungen stützen eine moderne Theorie für Ferromagnetismus (lokale Magnetische Momente-Theorie, siehe Abschnitt III.4) die in einem Ferromagnetikum auch oberhalb von $T_c$ lokale, teilweise magnetisierte Bereiche mit in erster Näherung unveränderter Austauschaufspaltung von der Größe atomarer Dimensi-

onen postuliert. (Der makroskopisch unmagnetische Zustand oberhalb von $T_c$ ergibt sich aus der zeitlichen und räumlichen Fluktuation dieser Bereiche oberhalb von $T_c$). In diesem Zusammenhang sei angeführt, daß Slater bereits 1968 nach seinen theoretischen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Ni bemerkt, daß hier die Austauschaufspaltung in keiner Beziehung zur Curietemperatur $T_c$ steht /43/.
Diese Argumente sprechen dafür, daß die ESP der Leitungselektronen mit Fermienergie $P(T,H,E_F)$ in erster Näherung proportional zur Gesamleitungselektronenpolarisation $P_{ges}(T,H)$ ist. Diese kann nach Gl. II.30 wiederum als proportional zur makroskopischen Magnetisierung $M(T,H)$ (in einer Domäne) angeschrieben werden /39/, so daß sich unter den obigen Voraussetzungen ergibt:

$$P(T,H,E_F) \simeq P_{ges}(T,H) \simeq M(T,H) \qquad (II.31)$$

Der Ansatz in Gl. II.31 stellt eine Arbeitshypothese dar. Eine weitergehende Erforschung des Zusammenhanges zwischen der makroskopischen Magnetisierung und der ESP von Seltenen-Erd-Magnetika wäre für ein tieferreichendes Verständnis von entsprechenden ESP-Daten sehr hilfreich.

### III.5.3. Elektroneneinfang - Problemstellung bei ECS

Die Beantwortung der Basisfrage beim Elektroneneinfang an Festkörperoberflächen durch 150 keV-Deuteronen, aus welchen elektronischen Zuständen des Festkörpers der Elektroneneinfang stattfindet, ist eine wesentliche Grundlage bei der Interpretation von ECS-Experimenten. Bisher liegt dazu noch keine geschlossene Theorie vor. Es existieren jedoch Experimente, die einige für ECS wesentliche Eigenschaften des Elektroneneinfangs durch 150 keV-Deuteronen beleuchten:

1. Messungen der ESP P an Ni(hkl)-Einkristalloberflächen zeigen, daß P drastisch von der Orientierung (hkl) der Oberfläche abhängt (h,k und l: Miller'sche Indizes) /7,8/ (siehe auch Tab. VI.1).

$$P = P(hkl) \qquad \text{(II.29)}$$

P(hkl) hängt jedoch nach diesen Experimenten (bei konstantem Reflexionswinkel $\alpha = 0{,}2°$, unter dem die Deuteronen an der Oberfläche reflektiert werden) offensichtlich nicht von der Einschußrichtung der Deuteronen ab /8/.

2. Eine Erhöhung des Reflexionswinkels $\alpha$ führt unter anderem bei Ni(110)-Oberflächen zu einer drastischen Änderung der ESP von -96% für $\alpha = 0{,}2°$ auf schließlich +9% für $\alpha = 0{,}8°$ (Vorzeichenumkehr!). Analoge Ergebnisse liegen für Co-Einkristalloberflächen vor.

Anmerkung:
Eine Erhöhung von $\alpha$ führt zu einer Zunahme der transversalen Energie $E_n$ der Deuteronen - siehe Gl. II.24 - und damit zu einer Verringerung des minimalen Abstandes $d_{min}$ von der Oberfläche. Bei Ni(110)-Oberflächen zum Beispiel ergibt sich für $\alpha = 0{,}2°$ ein $d_{min}$ von 0,20 nm, für $\alpha = 0{,}8°$ ein $d_{min}$ von 0,07 nm (siehe dazu Abb. II.10 und Ref. 7).

Zur Interpretation dieser Resultate ziehen wir Rechnungen zur elektronischen Struktur von Metalloberflächen heran /79/. Nach diesen Rechnungen besitzen in großer Entfernung von der obersten Atomlage nur mehr die am schwächsten gebundenen Elektronen mit $\vec{k}$-Vektor ($\vec{k} = (k_\parallel, k_\perp)$; $k_\parallel$, $k_\perp$: Komponenten parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche) senkrecht zur Oberfläche ($k_\parallel = 0$) eine nicht vernachlässigbare Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dies läßt sich nach klassischer Vorstellung so verstehen, daß

Elektronen aus den Zuständen mit der höchsten besetzten Energie (Fermienergie $E_F$) und mit Impuls senkrecht zur Oberfläche am weitesten gegen das Oberflächenpotential anlaufen können. Für sehr kleine Reflexionswinkel $\alpha$ ist die minimale Annäherung der Deuteronen an die oberste Atomlage gering; Der Elektroneneinfang findet dadurch in einer Region statt, die im Wesentlichen mit Elektronen mit $\vec{k}$-Vektor senkrecht zur Oberfläche bevölkert ist. Diese Vorstellung ist mit den unter 1. aufgestellten experimentellen Resultaten in Übereinstimmung, wonach die ESP bei kleinen Reflexionswinkeln $\alpha$ (z.B. $\alpha = 0{,}2°$) unabhängig von der Einschußrichtung ist.
Eine Erhöhung von $\alpha$ führt zu einer Zunahme der transversalen Energie $E_\perp$ der Deuteronen - siehe Gl. II.24 - und damit zu einer Verringerung des minimalen Abstandes $d_{min}$ von der Oberfläche. Bei Ni(110)-Oberflächen zum Beispiel ergibt sich für $\alpha = 0{,}2°$ ein $d_{min}$ von 0,20 nm, für $\alpha = 0{,}8°$ ein $d_{min}$ von 0,07 nm /7/, siehe auch Abb. II.10. Damit findet Elektroneneinfang auch in Regionen statt, die mit Elektronen besetzt sind, deren $\vec{k}$-Vektoren nicht mehr nur im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche, sondern auch einen endlichen Winkel $\epsilon$ mit der Oberflächennormalen einschließen ($k_\perp \neq 0$, siehe Abb. II.12). Die Änderung der ESP mit steigendem $\alpha$, wie unter 2. beschrieben, kann damit so verstanden werden, daß bei abnehmendem Minimalabstand $d_{min}$ der Deuteronen von der obersten Atomlage die Einfangwahrscheinlichkeit von Elektronen mit $k_\perp \neq 0$ zunehmend berücksichtigt werden muß.

Diese Interpretation der ESP-Messungen wird gestützt durch Rechnungen von Schröder und Kupfer /80/ zum Einfang von freien Leitungselektronen bei der Streuung von Ionen an Festkörperoberflächen. Hier wird gezeigt, daß bevorzugt die energiereichsten Elektronen (Fermielektronen) mit k-Vektoren innerhalb eines nach außen geöffneten Kegels um die Oberflächennormale eingefangen werden. Es ergibt sich ferner, daß für hohe Teilchengeschwindigkeiten ($v > 1{,}5v_0$, $v_0$ = Bohr'sche Geschwindigkeit, Geschwindigkeit von 150 keV-Deuteronen: ca. $2{,}3v_0$)

oder großen Werten für den Minimalabstand $d_{min}$ der Ionen von der Festkörperoberfläche bei der Reflexion (entsprechend kleinen Reflexionswinkeln) der Überlapp der Ionenwellenfunktion und der Wellenfunktion von Elektronen mit $\vec{k}$-Vektor parallel zur Oberflächennormalen am größten ist.
Ähnliche Ergebnisse erhält Ohtsuki et al. /81/ nach Rechnungen zum Elektroneneinfang von schnellen Protonen an Festkörperoberflächen. Auch nach dieser Arbeit ist der Überlapp der Ionenwellenfunktion und der Wellenfunktion von Elektronen mit Fermienergie $E_F$ am größten.
Eine geschlossene quantenmechanische Theorie zum Elektroneneinfang an Festkörperoberflächen liegt allerdings bis heute nicht vor. Die größte Schwierigkeit bei der exakten rechnerischen Behandlung des Elektroneneinfangs durch Ionen besteht in der Berechnung von dynamischen, abgeschirmten Wellenfunktionen. Auf die wesentliche Rolle der Fermielektronen beim Elektroneneinfang ist jedoch von Brandt und Sizmann bereits 1971 hingewiesen worden /29/.

Zur Interpretation der anfangs beschriebenen Experimente wird von Sizmann und Rau /7,8,9/ angeführt, daß der exponentielle Ausläufer der Elektronendichte, in dem bei der Oberflächenreaktion des Deuteronenstrahls der Elektroneneinfang stattfindet, in erster Näherung mit den am schwächsten gebundenen Elektronen, also Fermielektronen, bevölkert ist.
Diese obige Annahme findet eine zusätzliche Stütze durch Rechnungen im Rahmen des "planar uniform background"-Modells /82/. Dort wird für Metalle gezeigt, daß die Breite der Energieverteilung der besetzten elektronischen Zustände mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche stark abnimmt. Diese lokale Zustandsdichte hat an der Fermienergie ein scharfes Maximum /82/ (siehe Abb. II.13.). Ähnliches sollte sich für reale Metalloberflächen erwarten lassen.

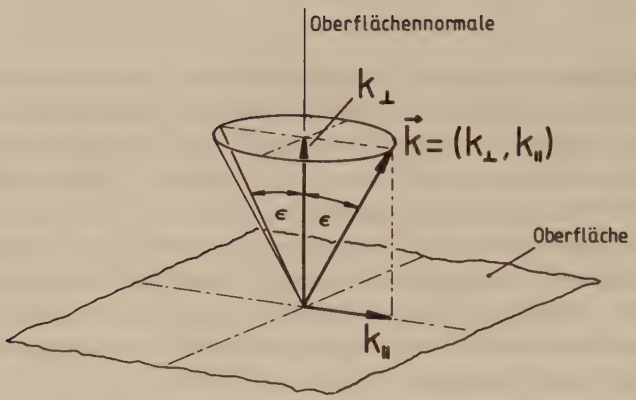


Abb. II.12: Öffnungswinkel $\epsilon$ für k-Vektoren von Elektronen an Oberflächen; $\epsilon$ geht für zunehmenden Abstand der reflektierten Deuteronen von der Oberfläche gegen 0 (nach Ref. 7);

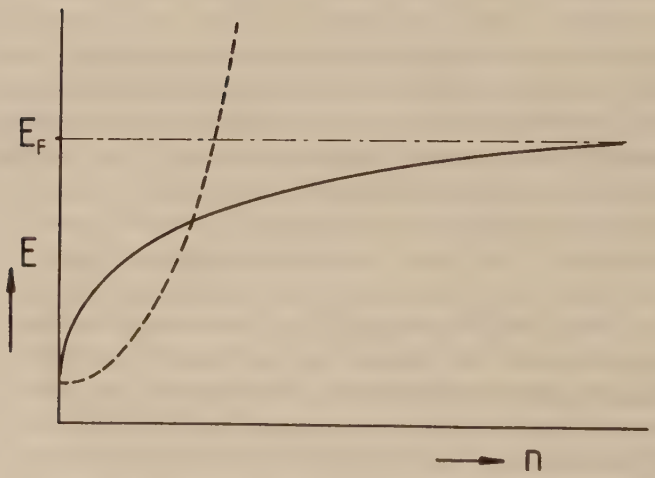


Abb. II.13: Elektronische Zustandsdichte n 0,25 nm außerhalb der Oberfläche (durchgezogen), berechnet nach dem Planar-uniform background-Modell (aus Ref. 82), als Funktion von aer Energie ($E_F$: Fermienergie); gestrichelt: Zustandsdichte für freie Leitungselektronen im Volumeninneren

## III. Modelle für Ferromagnetismus

Die experimentelle und theoretische Forschung auf dem Gebiet des Ferromagnetismus umfaßt zwei Hauptrichtungen:

1. den Bereich der makroskopischen Magnetisierung (Größenordnungsbereich der betrachteten Phänomene: µm - cm)

2. den Bereich der atomtheoretischen Modelle.

### III.1. Phänomenologische Beschreibung der makroskopischen Magnetisierung

Experimenteller Befund: Durch Anlegen eines Magnetfeldes H an eine ferromagnetische Probe wird eine Vielzahl bereits spontan magnetisierter Bereiche (Weiss'sche Domänen mit der Magnetisierung M(T,H) bzw. mit der spontanen Magnetisierung $M_0(T)$ im Feld H = 0), mit ursprünglich statistisch verteilten Magnetisierungsrichtungen, ausgerichtet. Dies führt zu einer makroskopischen Magnetisierung $M_{makr}(T,H)$. Das Verhalten eines Materials wird durch Angabe von $M_{makr}(T,H)$ als Funktion von der Feldstärke H mit Hilfe von Magnetisierungskurven und Hystereseschleifen beschrieben. Begriffe wie Koerzitivkraft, Remanenz und Permeabilität finden im Rahmen dieser Betrachtungsweise Anwendung.

Bei zunehmender Temperatur T sinkt die spontane Magnetisierung $M_0(T) = M(T,H = 0)$, bis sie bei einer bestimmten Temperatur, der kritischen oder Curietemperatur $T_c$, zu Null wird. $T_c$ ist gekennzeichnet durch das Verschwinden der langreichweitigen ferromagnetischen Ordnung (Fernordnung). Bei diesem Phasenübergang 2. Ordnung geht der Festkörper vom makroskopisch ferromagnetischen ($T < T_c$) in den makroskopisch unmagnetischen Zustand ($M_{makr} = 0$) über. Ein Phasenübergang 2. Ord-

nung (keine latente Wärme, Entropie S stetig) liegt vor, wenn der Ordnungsparameter (bei Ferromagnetika: M) kontinuierlich bei $T_c$ verschwindet. (Beim Phasenübergang 1. Ordnung tritt ein Sprung im Ordnungsparameter auf).

Abb. III.1 zeigt qualitativ den Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung $M_0(T) = M(T, H = 0)$.

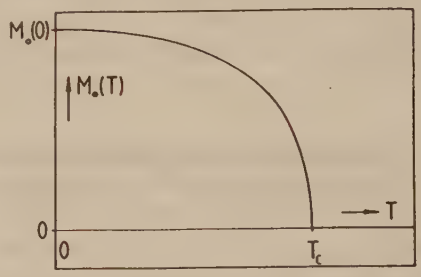


*Abb. III.1: Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung*

Zur phänomenologischen Beschreibung des experimentell bestimmten Temperaturverhaltens wird folgende, zuerst 1907 von P. Weiss vorgeschlagene Hypothese verwendet: man setzt voraus, daß der Betrag der spontanen Magnetisierung eines Bezirkes $|M_0(T)|$ homogen und bekannt ist (Molekularfeldmodell). Auf jedes elementarmagnetische Moment $\mu$ in diesem Bezirk wirkt ein fiktives inneres Magnetfeld, das "Molekularfeld" MF, in dem sich die Momente $\mu$ unabhängig voneinander ausrichten. Nach P. Weiss /69/ ist das MF korreliert mit der experimentell bestimmten spontanen Magnetisierung $M(T, H = 0)$ eines Bezirkes:

$$MF(T) = \lambda \cdot M_0(T) \qquad \text{(III.1)}$$

wobei $\lambda$ ein Proportionalitätsfaktor (Weiss'scher Faktor)ist, für den für $T \leq T_c$: const. = $\lambda > 0$ und für $T > T_c$: $\lambda = 0$ gilt. Mit Hilfe dieses Ansatzes kann die phänomenologische Beschrei-

bung ferromagnetischer Eigenschaften für den Temperaturbereich $T < T_c$ auf die von Langevin vorgeschlagene Behandlung bei Paramagnetika zurückgeführt werden /45,46/.
Für die Temperaturabhängigkeit von $M_0(T)$ läßt sich dann im Bereich $T \lesssim T_c$ das folgende Potenzgesetz ableiten:

$$M_0(T) \simeq (T_c - T)^{0,5}$$

Der Exponent 0,5 in dieser Gleichung wird als kritischer Exponent ß bezeichnet. Führt man noch eine reduzierte Temperatur $t = (T - T_c)/T_c$ ein, so erhält man:

$$M_0(t) \simeq |t|^{\beta} \qquad \text{(III.2)}$$

Der in Gl. III.2 dargestellte Potenzzusammenhang zwischen $M_0$ und t bzw. T ergibt sich nicht nur bei Verwendung des Molekularfeldmodelles, sondern besitzt eine modellunabhängige, universelle Bedeutung /47,48,49/.

Analoge Potenzgesetze gelten für den magnetischen Anteil der spezifischen Wärme $C_m(T)$ und für die Suszeptibilität $\chi(T) = \partial M / \partial H\big|_{H=0}$.

$$C_m(t) \simeq t^{-\alpha} \qquad \text{(III.3)}$$

$$\chi(t) \simeq t^{-\gamma} \qquad \text{(III.4)}$$

$\alpha$ und $\gamma$ werden ebenfalls als kritische Exponenten bezeichnet.

Ein weiterer kritischer Exponent $\delta$ wird eingeführt zur Beschreibung der Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung $M(T_c,H)$ bei der Curietemperatur $T_c$:

$$M(H,T_c) \simeq H^{1/\delta} \qquad \text{(III.6)}$$

Die Exponentialgesetze in den Gl. III.2 - 5 sind für Phasenübergänge 2. Ordnung universell gültig. Stark modellabhängig sind allerdings die Werte für die kritischen Exponenten.

Tabelle III.1 zeigt die nach dem Molekularfeldmodell abgeleiteten Werte für die kritischen Exponenten $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ und $\delta$ eines dreidimensionalen System im Vergleich mit entsprechenden experimentell bestimmten Werten.

| Exponent | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|
| MF-modell | 0 | 0,5 | 1,0 | 3,0 |
| Experiment[a)] | 0...0,1 | 0,33 | 1,3 | 4...5 |

Tabelle III.1: Kritische Exponenten; a)aus Ref. 48

Die Potenzgesetze in den Gleichungen III.2 - 5 lassen sich auch über den bei $T_c$ singulären Anteil der freien Energie $G^*(T,H)$ eines Systems ableiten. Hierbei wird angenommen, daß $G^*(T,H)$, woraus sich z.B. die Magnetisierung $M(T,H)$ darstellen läßt durch $M(T,H) = -\partial G^*(T,H)/\partial H$, eine homogene Funktion in T und H ist. Dies bedeutet, daß sich $G^*(T,H)$ bei einer bestimmten, gleichzeitigen Änderung der Temperatur- und Magnetfeldskala nur um einen Faktor ändert /47/.

Mit der reduzierten Temperatur $t = (T - T_c)/T_c$ und den Faktoren $\lambda$, $a_t$ und $a_H$ läßt sich dies nach Stanley /47/ so ausdrücken:

$$G^*(t,H) = \lambda^{-1} G^*(\lambda^{a_t} \cdot t, \lambda^{a_H} \cdot H) \qquad \text{(III.6)}$$

Daraus können Skalierungsgesetze, z.B. für die Magnetisierung abgeleitet werden. Setzt man nämlich $\lambda = |t|^{-1/a_t}$, $a_H/a_t = \beta.\delta =: \Delta$ ($\Delta$: sog. Gap-Exponent) und $a_t^{-1} = \beta(1+\delta)$ und differenziert Gl. III.7 nach H, dann erhält man:

$$|t|^{-\beta} \cdot M(t,H) = \frac{\partial}{\partial H} G^*(\pm 1, H \cdot |t|^{-\Delta}) = f^{\pm}(H \cdot |t|^{-\Delta}) \qquad \text{(III.7)}$$

"+" gilt dabei für $T > T_c$, "-" für $T < T_c$.

Aus der Form von Gl. III.8 ist ersichtlich, daß sich die mit $|t|^{-\beta}$ normierte Magnetisierung M(t,H) allein als Funktion ($f^{\pm}$) des mit $|t|^{-\Delta}$ normierten Magnetfeldes H darstellen läßt. $f^{\pm}(H\,|t|^{-\Delta})$ werden als Skalenfunktionen bezeichnet. Trägt man daher $|t|^{-\beta}$ M(t,H) für $T > T_c$ oder $T < T_c$ gegen $H\,|t|^{-\Delta}$ auf, so liegen die Werte für M(t,H) für sämtliche Temperaturen T und Magnetfelder H innerhalb des Gültigkeitsbereiches von Gl. III.8 auf einer Kurve, die durch $f^+$ bzw. $f^-$ beschrieben wird. Abb. III.2 zeigt die allgemeine Form der Skalenfunktionen $f^+$ und $f^-$.

Der asymtotische Verlauf der Skalenfunktionen $f^+$ und $f^-$ läßt sich durch Entwicklung nach Potenzen von $H\,|t|^{-\Delta}$, bzw. nach Einführung einer reduzierten, zu H proportionalen Feldgröße $h = \mu_o \mu_A H/kT_c$, nach Potenzen von $h \cdot |t|^{-\Delta}$ ($\mu_o$: Permeabilitätskonstante, $\mu_A$: atomares magnetisches Moment, k: Boltzmann-Konstante) ermitteln /96/. Es zeigt sich, daß $f^+$ und $f^-$ sich für $1 \gg h \gg t$ und $t \to 0$ ($T \to Tc$) in erster Näherung propor-

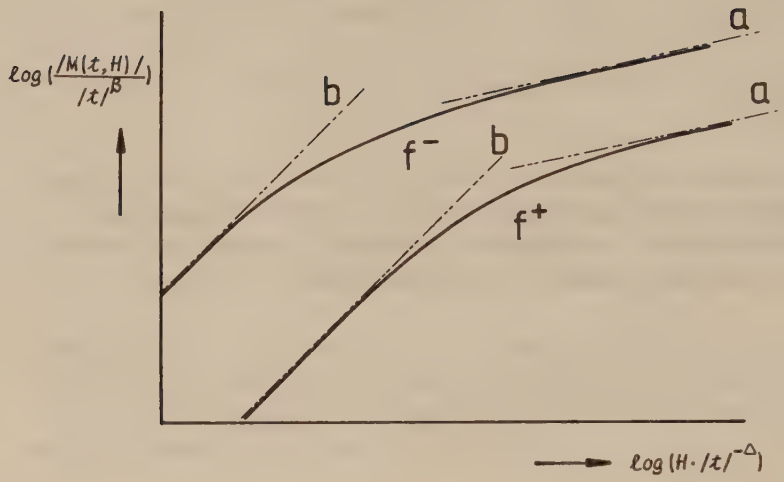


*Abb. III.2: Skalenfunktionen $f^+$ (für $T>T_c$) und $f^-$ (für $T<T_c$) in doppeltlogarithmischer Darstellung;*
*(a): Steigung von $f^{\pm}$ konvergiert für große Abszissenwerte gegen $1/\delta$*
*(b): Steigung von $f^{\pm}$ konvergiert für kleine Abszissenwerte gegen 1*

tional zu $h^{1/\delta}$ und damit auch zu $H^{1/\delta}$ verhält. Für $1 \gg t \gg h$ sind $f^+$ und $f^-$ linear in h bzw. H, wobei $f^+$ den Ursprung (P=0,H=0) enthält.
Trägt man daher $f^+$ bzw. $f^-$ in doppeltlogarithmischen Maßstab gegen $H\cdot|t|^{-\Delta}$ auf, so weisen sie für $H\cdot|t|^{-\Delta} \to \infty$ die Steigung $1/\delta$ auf. Bei kleinen Werte $H\cdot|t|^{-\Delta}$ hingegen besitzen sie die Steigung 1. Da $1/\delta$ immer kleiner ist als 1, sind f+ und f- in dieser Darstellung konvex nach oben gekrümmt ($d^2(M\cdot|t|^{-\beta})/d(H\cdot|t|^{-\Delta})^2 < 0$).

Aus der Homogenitätsforderung für G*(t,H) lassen sich auch Beziehungen zwischen den einzelnen kritischen Exponenten

(Skalenregeln) ableiten. Nach Kadanoff gelten z.B. folgende Skalenregeln /49/:

$$2 - \alpha = \beta(\delta + 1) = \gamma + 2\beta \qquad \text{(III.8)}$$

Diese 1967 von Kadanoff als Hypothese aufgestellten Skalenregeln können heute durch die Wilson'sche Theorie der Renormierungsgruppen (siehe Abschnitt III.4.) als im Wesentlichen bewiesen gelten.

## III.2. Atomtheoretische Modelle

Das Ziel der atomtheoretischen Betrachtungsweise des Ferromagnetismus ist es, den makroskopisch beobachteten experimentellen Befund, also das Entstehen spontaner magnetischer Ordnung, auf der Basis atomarer Wechselwirkungen zu beschreiben.
Es war lange bekannt, daß die gewöhnliche magnetische Dipolwechselwirkung zwischen benachbarten atomaren magnetischen Momenten um Größenordnungen zu schwach ist, um die hohen auftretenden Curietemperaturen (ca. 1000 K bei Eisen) zu erklären. Die für das Zustandekommen der spontanen magnetischen Ordnung wesentliche Wechselwirkung ist vielmehr, wie Heisenberg 1928 gezeigt hat, elektrostatischer Natur /5/. Heisenberg schlägt auf der Grundlage der Heitler-London-Theorie /50/ für das $H_2$-Molekül die auf dem Pauli-Prinzip beruhende (interatomare) elektronische Austauschwechselwirkung als Ursache für die ferromagnetische Kopplung zwischen den Elektronenspins vor.

### III.2.1. Heisenberg - Modell

Der Hamilton - Operator für die ferromagnetische Kopplung in einem System mit N Elektronen ist (in Anlehnung an /77/)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N} J_{ij} (\eta^x S_i^x S_j^x + \eta^y S_i^y S_j^y + \eta^z S_i^z S_j^z) \qquad \text{(III.9)}$$

Mit $J_{ij}$ als Austauschintegral zwischen den Elektronen der Atome i und j, $S_i^x, S_i^y, S_i^z, S_j^x, S_j^y$ und $S_j^z$ als die Komponenten der dazugehörigen Spinoperatoren. Die Anisotropieparameter $\eta^x$, $\eta^y$, und $\eta^z$ werden im Heisenberg-Modell $\eta^x = \eta^y = \eta^z = 1$ gesetzt. Der Austausch ist somit räumlich vollständig isotrop. Die Summation läuft über sämtliche Elektronenspins $S_i$ und $S_j$, $(i \neq j)$

des ferromagnetischen Systems. Der Wechselwirkungsparameter $J_{ij}$ führt dabei in einem dreidimensionalen Modell für $J_{ij} > 0$ zu einer Parallelstellung der Elektronenspins und somit zu einer spontanen Magnetisierung im Grundzustand.
Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung ist in diesem Modell noch nicht berechnet worden.

### III.2.2. Ising-Modell

Im Ising-Modell /51/ wird die Austauschwechselwirkung zwischen den x- und y- Komponenten der Spins im Heisenberg-Operator von Gl. III.9 vernachlässigt ($\eta^x = \eta^y = 0$). Weiterhin wird nur eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen (NN = Nächste Nachbarn) berücksichtigt. Es ergibt sich somit

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} S_i^z S_j^z \qquad \text{(III.10)}$$

In diesem Modell sollen die Spins nur jeweils zwei Stellungen bezüglich der z-Achse (parallel und antiparallel) einnehmen können, was der Spinquantenzahl S = 1/2 entspricht. Der Austauch ist räumlich vollständig anisotrop.
Eine exakte Berechnung der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung steht - für ein 3-dimensionales System - zur Zeit noch nicht zur Verfügung.

### III.2.3. Kollektivelektronenmodell

Zur bandtheoretischen Besschreibung der elektronischen Struktur von ferromagnetischen Materialien geht man, im Gegensatz zum Heisenberg-Modell, bei dem die Elektronen im Ortsraum lokalisiert sind, von der Vorstellung aus, daß die Elektronen im Impuls(k)-Raum lokalisiert sind /78/. Im Kollektivelektro-

nenmodell von Stoner (1936 und 1938) /52/ wird die Entartung zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin, die denselben Zustand besetzen, durch die Austauschwechselwirkung U zwischen den Spins von zwei Elektronen aufgehoben. U läßt sich wie folgt darstellen:

$$U = \int\int \varphi^*_{k'}(r_1)\varphi^*_k(r_2)\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}\varphi_{k'}(r_2)\varphi_k(r_1)dr_1dr_2 \qquad \text{(III.11)}$$

mit $\varphi_k(r)$ als Blochfunktion eines Elektrons mit Wellenvektor k am Ort r.
Die Energie $E_{|k\rangle +,-}$ für Elektronen im Zustand $|k\rangle$ und magnetischem Moment μ parallel (+) bzw. antiparallel (-) zur Quantisierungsrichtung (= Richtung der Magnetisierung) ist dann /53/:

$$E_{|k\rangle +} = E_{|k\rangle} + Un_- \qquad \text{(III.12)}$$

$E_{|k\rangle}$ ist dabei die Energie des entarteten Zustandes $|k\rangle$, $n_+$ und $n_-$ die räumlichen Besetzungsdichten für Elektronen mit magnetischem Moment parallel bzw. antiparallel zur spontanen Magnetisierung. Für $E_{|k\rangle -}$ ergibt sich eine ähnliche Beziehung.
Im Metall führt diese Energieverschiebung zu einer Umbesetzung der Elektronen der beiden Spinorientierungen und damit zu einem von Null verschiedenen, spontanen magnetischen Moment, wenn, wie Stoner gezeigt hat, die Austauschwechselwirkung U und die gesamte elektronische Besetzungsdichte $n(E_F)$ bei der Fermienergie $E_F$ die folgende Relation erfüllen (Stoner-Kriterium):

$$U \cdot \frac{n(E_F)}{2} > 1 \qquad \text{(III.13)}$$

Die aus der Umbesetzung resultierende spontane Magnetisierung M ergibt sich zu:

$$M = (n_+ - n_-)gs\mu_B \qquad \text{(III.14)}$$

(g=2; s=1/2: Landefaktor bzw. Spinquantenzahl des Elektrons)
Die Darstellung elektronischer Zustände erfolgt im Rahmen des Zweibandmodells von Mott /54/, wo eine Aufteilung einer Bandstruktur in zwei getrennte Bandstrukturen für je eine Spinstellung erfolgt. Im einfachsten Fall sind diese Bandstrukturen energetisch gegeneinander starr verschoben (siehe Abb. III.3).
Die ferromagnetische Wechselwirkung wird in diesem Modell als räumlich isotrop angenommen. Moderne ferromagnetische Bandstrukturrechnungen berücksichtigen jedoch eine räumliche Anisotropie der ferromagnetischen Wechselwirkung.

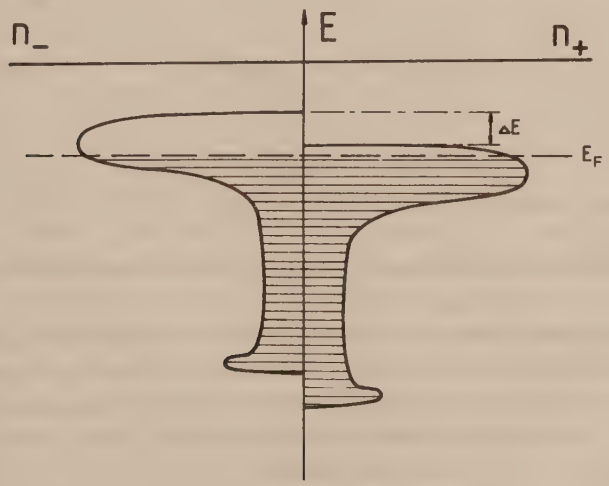


*Abb. III.3: Spinaufgespaltene Zustandsdichten beim Kollektivelektronenmodell, nach /52,58,59/; ΔE: Austauschaufspaltung bzw. energetische Verschiebung der Spinbänder; $E_F$: Fermienergie; $n_+$ und $n_-$: Zustandsdichten für Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen*

## III.3. Molekularfeldnäherungen

Bei der Molekularfeld(MF)näherung für das Heisenberg-Modell wird einer der Spinoperatoren (z.B. $S_j=(S_j^x,S_j^y,S_j^z)$ in Gl. III.9 durch den thermischen Mittelwert $\langle S_j\rangle$ ersetzt ($\eta^x=\eta^y=\eta^z=1$) Der Hamiltonoperator aus Gl. III.9 läßt sich auf diese Weise in eine linearisierte Form bringen /55/:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}} J_{ij}S_iS_j = -\frac{1}{2}\sum_i S_i\cdot\left(\sum_j J_{ij}\langle S_j\rangle\right) \qquad \text{(III.15)}$$

In diesem Ansatz wirkt die Austauschkopplung wie ein mittleres inneres Magnetfeld ("Molekularfeld" MF proportional zur makroskopischen spontanen Magnetisierung $M_o$, welche durch $\langle S_j\rangle$ bestimmt ist), in dem sich die magnetischen Momente $g\mu_B S_i$ der Spins $S_i$ unabhängig voneinander einstellen (g = Landefaktor; $\mu_B$ = Bohrsches Magneton).

$$\sum_j J_{ij}\langle S_j\rangle = g\mu_B MF \qquad \text{(III.16)}$$

$$MF(T) \sim M_o(T) \qquad \text{(III.17)}$$

Die spontane Magnetisierung $M_o(T)$ wird als bekannt vorausgesetzt.
Im allgemeinen nimmt man aufgrund der beschränkten Reichweite der Austauschkräfte nur Wechselwirkung zwischen Nächsten Nachbarn (NN) mit jeweils gleichem Austauschintegral $J_{ij}$ (=: J) an, wobei z die Anzahl der NN eines Spins $S_i$ ist.) Die linke Seite von Gl. III.16 geht dann über in

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \langle S_j \rangle = z \cdot J \cdot \langle S_j \rangle \qquad \text{(III.18)}$$

Das Ising-Modell wird entsprechend behandelt.

Der MF-Ansatz liefert für die Curietemperatur $T_c$ den Ausdruck:

$$T = \frac{2zJS(S+1)}{3k} \qquad \text{(III.19)}$$

(S = Spinquantenzahl, k = Boltzmannkonstante)/56/.

In der MF-Näherung des Kollektivelektronenmodells, nach den maßgeblichen Autoren Stoner, Slater und Wohlfahrth als SSW-Modell benannt, erfolgt die Einführung eines MF ähnlich. Hier wird die Austauschaufspaltung $\Delta E$ als durch ein wiederum zur spontanen Magnetisierung $M_0(T)$ proportionales MF beschrieben /58,59/:

$$\Delta E(T) = 2\mu_B MF(T) \simeq M(T) \qquad \text{(III.20)}$$

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $M_0(T)$ wird hierbei die Fermistatistik auf die elektronischen Zustände angewendet. Da $\Delta E$ zu $M_0(T)$ proportional ist, verschwindet in dieser Näherung die Austauschaufspaltung $\Delta E$ bei Annäherung an Curietemperatur $T_c$. Die elektronischen Zustände sind dann hinsichtlich des Spins entartet, was bedeutet, daß das System nunmehr vollständig paramagnetisch ist. Dies führt dann bei Berücksichtigung der experimentell gefundenen Werte für $\Delta E$ ($\Delta E \approx 1$ eV) zu Curietemperaturen, die um ca. eine Größenordnung über den beobachteten (Fe: 1043 K; Co: 1388 K; Ni: 631 K) liegen, was zeigt, daß MF-Ansätze wenig zum Ver-

ständnis der thermodynamischen Eigenschaften von Ferromagnetika im Rahmen des Kollektivelektronenmodells geeignet sind.

Allgemein bekannt ist auch, daß Molekularfeldansätze zur Beschreibung kritischer Phänomene wenig geeignet sind. So liefert z.B. die Auswertung kritischer Exponenten andere, im Vergleich mit experimentell ermittelten z.T. sehr unterschiedliche Werte (siehe Tabelle III.1 auf Seite 49).
Die Gründe, warum die klassischen Molekularfeldtheorien bei der Beschreibung kritischer Phänomene versagen, lassen sich leicht einsehen, wenn man bedenkt, daß in dieser Näherung die ferromagnetische Wechselwirkung als lokale, räumlich und zeitlich gemittelte Wechselwirkung angesetzt wird. Das führt letztlich dazu, daß sich ihre Reichweite wegen der Annahme eines durch alle Atome eines Systems erzeugten, "gemittelten" Feldes auf ein Einzelatom als unendlich groß ergibt. Dies erscheint wenig realistisch, da die nächsten Nachbarn eines Atoms naturgemäß mehr zur effektiven Wechselwirkung beitragen als weit entfernte Atome.
Weiterhin bleiben Fluktuationen im Ordnungsparameter (Magnetisierung) - das sind ferromagnetische Bereiche, die in einem System räumlich und zeitlich ihre Größe und Magnetisierungsrichtung ändern können (nicht zu verwechseln mit den Weiss'schen Bezirken) - vollständig unberücksichtigt, was ein wesentlicher für die im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen abweichenden Resultaten ist.
Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist erst durch Hoch- und Tieftemperatur-Reihenentwicklungen der Korrelationsfunktion und schließlich durch die Renormierungsgruppentheorie beseitigt worden /60,61/.

## III.4. Methode der Renormierungsgruppen

Am kritischen Punkt $T_c$ liegen in einem ferromagnetischen System Fluktuationen aller Größen bis zu unendlicher Ausdehnung vor. Die Korrelationslänge $\xi$, die den Abstand charakterisiert, über den zwischen zwei Elektronenspins noch eine Korrelation besteht, und die der Ausdehnung der Fluktuationen entspricht, divergiert bei $T_c$. Eine Theorie, die kritische Phänomene richtig beschreiben soll, muß daher Fluktuationen im Ordnungsparameter, deren Ausdehnung sich über einen viele Größenordnungen umfassenden Bereich erstreckt, berücksichtigen.

Ein Weg zur Lösung dieses Problems wurde zuerst von Wilson /60/ beschritten. Sein Ansatz basiert auf der Block-Spin-Methode nach Kadanoff /49/.

Bei dieser Methode wird ein Spingitter in Blöcke mit wenigen Spins unterteilt und anschließend jeweils ein mittlerer Spin für diese Blöcke,der "Blockspin", errechnet. Aus den Blockspins läßt sich ein neues Spingitter mit vergrößertem Raster und einer entsprechend niedrigeren Spindichte zusammensetzen. Eine Längentransformation des so entstandenen Spingitters auf das ursprüngliche Raster stellt schließlich wieder ein dem ursprünglichen entsprechendes Spingitter her. Durch Wiederholung dieser Transformation werden dabei jeweils Fluktuationen, die kleiner als die jeweiligen Spinblocks sind, eliminiert.

Eine Längentransformation des Spingitters $x \rightarrow x' = x.b^{-1}$ muß in ganz bestimmtem Zusammenhang mit entsprechenden Transformationen der Temperaturskala t ($t = (T_c - t)/T_c$) und des Magnetfeldes H stehen:

$$t \rightarrow t' = t.b^{y_t}$$

$$H \rightarrow H' = H.b^{y_H} \qquad \text{(III.21)}$$

Die kritischen Werte $t = 0$ ($T = T_c$) und $H = 0$ sind dabei invariant.
Es läßt sich zeigen, daß aus den beiden Exponenten $y_t$ und $y_H$ alle kritischen Exponenten berechnet werden können. Die Berechnung dieser beiden Exponenten ist Ziel der Renormierungsgruppentheorie.

Mit dieser Theorie ist es gelungen, kritische Exponenten zu berechnen, deren Werte den experimentell bestimmten Werten für entsprechende kritische Exponenten sehr nahe kommen /61,62/. Dabei werden die für reale Systeme ganzzahligen Werte für die räumliche Dimension d des Systems und die Zahl der Komponenten seines Ordnungsparameters n als kontinuierliche Variable aufgefaßt. Berücksichtigt man, daß die Molekularfeldtheorie für $d \geq 4$ exakte Werte für die kritischen Exponenten ergibt /63/, dann läßt sich die Blockspin-Methode durch eine "Epsilon-Methode" ersetzen, in der die kritischen Exponenten von realen Systemen ($d = 3$) durch Reihenentwicklung mit Potenzen von $\epsilon = 4 - d$ näherungsweise berechnet werden können. Demnach lassen sich sowohl räumlich isotrope (z.B. das Heisenberg-Modell: $n = 3$) als auch räumlich anisotrope Formen der ferromagnetischen Wechselwirkung (z.B. das Ising-Modell mit $n = 1$) erfassen.

Abb. III.4 zeigt nach der $\epsilon$-Methode ermittelte Werte für den Exponenten $\beta$ mit d und n als Parameter /61/.

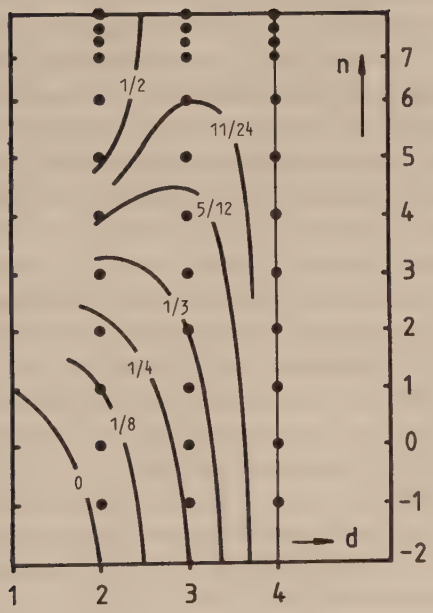


*Abb. III.4: Kritischer Exponent β in Abhängigkeit von der räumlichen Dimension d und der Dimension des Ordnungsparameters n (aus /61/)*

## III.5. Lokale magnetische Momente

Die unbefriedigenden Ergebnisse des klassischen SSW-Bändermodells bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung hat auf dem Gebiet der Bändertheorie zu neuartigen Ansätzen zum Verständnis des Magnetismus der Übergangsmetalle geführt. Nach diesen Vorstellungen ist ein ferromagnetisches System charakterisiert durch lokale Bereiche mit spontaner Magnetisierung ("lokale magnetische Momente") von einer Größe im Bereich atomarer Dimensionen. Die Richtung und der Betrag der Magnetisierung dieser Bereiche werden sowohl räumlich als auch zeitlich als veränderlich angenommen.
Im Gegensatz zum klassischen SSW-Bändermodell ist die Magnetisierung in den Bereichen und damit auch die Austauschaufspaltung $\Delta E$ nicht mit der Curietemperatur korreliert. Oberhalb von $T_c$ existieren Bereiche mit nichtverschwindender Magnetisierung bzw. Austausschaufspaltung /64 - 74/. Die Curietemperatur $T_c$ ist in diesem Modell lediglich durch das Verschwinden des räumlichen und zeitichen Mittelwerts der Magnetisierung der lokalen Bereiche, also nur aus dem Verschwinden der langreichweitigen Spinkorrelation (Fernordnung) bestimmt.
Dies ist in Einklang mit einer Arbeit von Slater /43/, der gezeigt hat, daß in einer realistischen Bändertheorie zwischen der Austauschaufspaltung und der Curietemperatur $T_c$ kein Zusammenhang besteht.

Capellmann /66/, Korenman, Murray und Prange /64/, Moriya /67/ und Hubbard /68/ nehmen an, daß bei der Beschreibung der Temperatureigenschaften magnetischer Größen in Übergangsmetallen "transversale" Fluktuationen der lokalen magnetischen Momente eine wesentlich größere Rolle spielen als Fluktuationen im Betrag der Magnetisierung (transversale Fluktuationen bedeuten eine Änderung der räumlichen Richtung der Magnetisierung der lokalen magnetischen Momente). Danach ist der Betrag

der Magnetisierung in den Fluktuation und damit die Austauschaufspaltung $\Delta E$ in erster Näherung von der Temperatur unabhängig. Dies ist in Gegensatz zum SSW-Modell, wo der Betrag der Magnetisierung mit $\Delta E$ bei $T_c$ auch im atomaren Maßstab verschwindet.
Befriedigende quantitative Rechnungen zur Temperaturabhängigkeit magnetischer Größen liegen für dieses Modell noch nicht vor /67/. Erste Ansätze dazu lassen eine qualitative Beschreibung zu, die errechneten Curietemperaturen sind jedoch zu hoch /68,75/.

## III.6. Magnetismus an Oberflächen

Experimente an antiferromagnetischen NiO-Oberflächen /76/ haben gezeigt, daß zwischen dem Temperaturverlauf der spontanen Magnetisierung an Oberflächen und der des Volumeninneren drastische Unterschiede bestehen. Es gibt zahlreiche Gründe, warum sich Oberflächen gegenüber dem Kristallinneren hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften unterschiedlich verhalten können. Hierzu zählen:

a) ein Atom der obersten Atomlage besitzt weniger nächste Nachbarn als ein Atom im Volumeninneren; die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche ist verletzt;

b) eine mögliche Änderung der Größe und der Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung beim Übergang vom Volumeninneren zur Oberfläche.

### 1. Allgemeines

Binder und Hohenberg haben gezeigt /63/, wie sich bei Ising- und Heisenberg-Modellen die Verringerung der Anzahl der nächsten Nachbarn (NN) z eines Oberflächenatoms gegenüber einem Atom im Volumeninneren auswirkt. Diese Beispiele, die wir im folgenden auf räumlich dreidimensionale Modelle beschränken mögen als qualitative Orientierungshilfe dienen.
Zur weiteren Erläuterung führen wir jedoch zunächst für die Curietemperaturen der obersten Atomlage und des Volumeninneren die Symbole $T_{cs}$ bzw. $T_{cb}$, und für die Magnetisierung der obersten Atomlage und der des Volumeninneren (in jeweils einer ferromagnetischen Domäne) die Symbole $M_s(T,H)$ bzw. $M_b(T,H)$ ein. Für die spontane Magnetisierung gelten die entsprechenden Symbole $M_{so}(T) = M_o(T,H=0)$ und $M_{bo}(T) = M_b(T,H=0)$.

In den oben angeführten Beispielen wird die (100)-Oberfläche eines einfach kubischen Gitters im Rahmen einer Molekularfeldnäherung betrachtet. Ein Oberflächenatom besitzt dabei 5 NN ($z = 5$) gegenüber 6 NN ($z = 6$) im Volumeninneren.
In Abb. III.5 sind die nach diesem Beispiel errechneten Temperaturabhängigkeiten für $M_{so}(T)$ und Mbo(T) skizziert. Die Austauschwechselwirkung zwischen NN-Atomen in der Oberfläche wird zunächst gleich der Austauschwechselwirkung zwischen allen übrigen NN-Atompaaren angenommen. Man sieht, daß sich $M_{so}(T)$ und $M_{bo}(T)$ qualitativ gänzlich unterschiedlich verhalten.
$M_{so}(T)$ verschwindet bei der Ordnungstemperatur des Volumeninneren $T_{cb}$ ($T_{cs} = T_{cb}$).
$M_{bo}(T)$ verhältsich im Bereich $T < T_{cb}$ als Funktion von T wie

$$M_{bo}(T) \simeq (T_{cb} - T)^{0,5}$$

während $M_{so}(T)$ ein Temperaturverhalten aufweist wie

$$M_{os}(T) \simeq (T_{cb} - T)^{1}$$

An der Oberfläche findet dabei, ebenso wie im Volumeninneren, ein Phasenübergang 2. Ordnung statt.

Es soll nun das Verhalten von $M_{so}(T)$ weiter analysiert werden. Dazu betrachten wir zunächst die Stärke der Austauschintegrale zwischen Atomen in der Oberfläche bzw. im Volumeninneren und beobachten anschließend die Wirkung einer Änderung des Austauschintegrals zwischen Atomen in der Oberfläche.

Der Hamiltonoperator $H_s$ für die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Atomen der Oberfläche (nur jeweils NN-Wech-

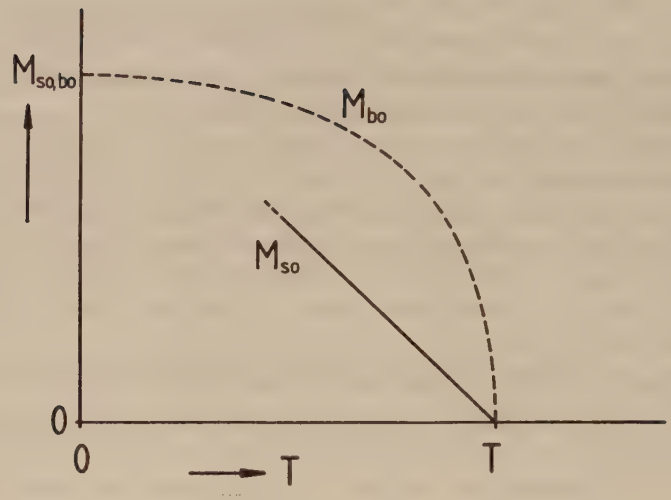


*Abb. III.5: Temperaturverhalten der Volumen- und der Oberflächenmagnetisierung, $M_{bo}$ bzw. $M_{so}$ (Molekularfeldansatz)*

selwirkung mit $J_{ij} = J$ wird angenommen) läßt sich allgemein gemäß Gl. III.9 schreiben:

$$H_s = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} J(\eta_s^x s_i^x s_j^x + \eta_s^y s_i^y s_j^y + \eta_s^z s_i^z s_j^z) \qquad \text{(III.24)}$$

mit $\eta_s^x$, $\eta_s^y$ und $\eta_s^z$ als Anisotropieparameter für den Austausch zwischen benachbarten Atomen in der Oberfläche.
Der Hamiltonoperator $H_b$ für den Austausch zwischen den restlichen Atompaaren wird ebenfalls nach Gl. III.9 angesetzt:

$$H_b = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} J(\eta_b^x s_i^x s_j^x + \eta_b^y s_i^y s_j^y + \eta_b^z s_i^z s_j^z) \qquad \text{(III.25)}$$

$\eta_b^x$, $\eta_b^y$ und $\eta_b^z$ sind die entsprechenden Anisotropieparameter für die ferromagnetische Kopplung zwischen Atompaaren im Volumeninneren.

Im Heisenbergmodell (räumlich isotroper Austausch) sind die Anisotropieparameter für die Oberfläche $\eta_s^x$, $\eta_s^y$ und $\eta_s^z$ gleich ($\eta_s^x = \eta_s^y = \eta_s^z$), die für die übrigen Atompaare $\eta_b^x$, $\eta_b^y$ und $\eta_b^z$ gleich 1 gesetzt ($\eta_b^x = \eta_b^y = \eta_b^z = 1$). Eine Änderung des Austausches an der Oberfläche kann dann mit Hilfe eines Austauschparameters D angegeben werden:

$$\frac{\eta_s^x}{\eta_b^x} = \frac{\eta_s^y}{\eta_b^y} = \frac{\eta_s^z}{\eta_b^z} = 1 + D \qquad \text{(III.26)}$$

Im Ising-Modell sind sowohl $\eta_s^x$ und $\eta_s^y$ als auch $\eta_b^x$ und $\eta_b^y$ gleich Null ($\eta_s^x = \eta_s^y = \eta_b^x = \eta_b^y = 0$) und $\eta_b^z = 1$ gesetzt. Eine Änderung des Austausches zwischen Atompaaren in der Oberfläche gegenüber den übrigen Atompaaren läßt sich analog zu Gl. III.2 schreiben:

$$\frac{\eta_s^z}{\eta_b^z} = 1 + D \qquad \text{(III.27)}$$

Mit den angegebenen Werten für die Anisotropieparameter lassen sich die Gl. III.24 und III.25 mit den einzuführenden Größen $J_s$ (Austauschintegral zwischen Atomen in der Oberfläche) und $J_b$ (Austauschintegral zwischen den übrigen Atompaaren) im Heisenberg-Modell schreiben als

$$H_s = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_s (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \qquad \text{(III.28)}$$

$$H_b = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} J_b (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \qquad \text{(III.29)}$$

und im Ising-Modell als

$$H_s = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} J_s S_i^z S_j^z \qquad \text{(III.30)}$$

$$H_b = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} J_b S_i^z S_j^z \qquad \text{(III.31)}$$

$J_s$ und $J_b$ sind dann durch den Austauschparameter D auf die folgende Weise verknüpft:

$$J_s = (1 + D).J_b \qquad \text{(III.32)}$$

D erweist sich als ein entscheidender Parameter für das Temperaturverhalten von $M_{so}(T)$ und für die Höhe der Oberflächenordnungstemperatur $T_{cs}$. Es zeigt sich auch, daß an magnetischen Oberflächen vier verschiedene Phasenübergänge möglich sind, deren Auftreten durch die Höhe von D bestimmt ist. Dies soll im Folgenden erläutert werden. (Anmerkung: Für $D < -1$ befindet sich die Oberfläche in einem Bereich antiferromagnetischer Ordnung zum Volumeninneren. Dieser Fall wird hier ausgeklammert. Wir beschränken daher unsere Betrachtungen daher auf den Fall $D \geq -1$.)

## 2. Phasenübergänge an Oberflächen

Der Zusammenhang zwischen D, $T_{CS}$ und dem Auftreten der einzelnen Phasenübergänge an Oberflächen läßt sich anhand eines von Binder und Hohenberg veröffentlichen, in Abb. III.6 dargestellen "Phasendiagramms" demonstrieren /63/. Hierin sind die magnetischen Phasen des Volumeninneren ("bulk") und der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Austauschparameter D aufgetragen. Mit eingezeichnet sind drei Phasengleichgewichtslinien O, E und S, die in einem sogenannten trikritischen Punkt C bei einem "kritischen" Wert für D, $D_c$, münden.
Die Phasenlinien O und S trennen dabei die ungeordnete Phase (Oberfläche und Volumen paramagnetisch) von der geordneten Phase (Linie O - Oberfläche und Volumen ferromagnetisch) bzw. von einer Phase mit geordneter Oberfläche und ungeordnetem

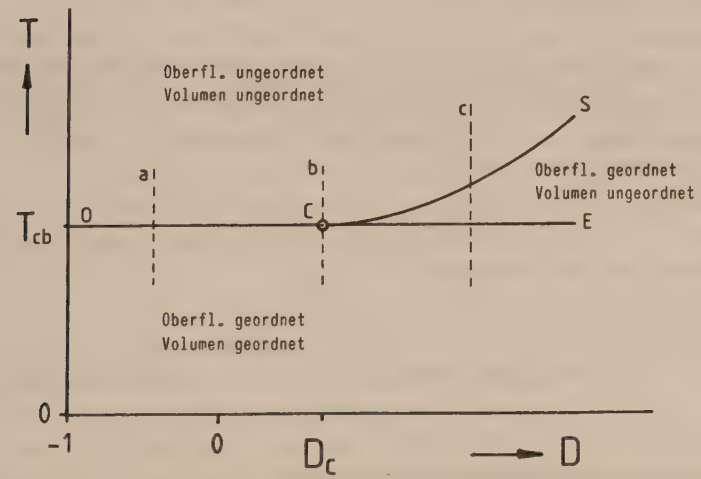


*Abb. III.6: Phasendiagramm für die Zustände von Oberfläche und Volumen in Abhängigkeit vom Austauschparameter D und der Temperatur T (nach /63/); durchgezogene Linien (O, E und S): Phasengleichgewichtslinien; gestrichelt: Zustandslinie jeweils eines Systems; diese Linien kennzeichnen Phasenübergänge am Schnittpunkt mit den Gleichgewichtslinien (a: gewöhnlicher -, b: Surface-bulk-, c: Oberflächen- und außerordentlicher Phasenübergang - siehe auch Text)*

Volumen (Linie S), während die Linie E die letztere Phase von der geordneten Phase trennt. Der Übergang über die Linie O wird als "gewöhnlicher", der Übergang über die Linien S und E als "Oberflächen"- bzw. "außerordentlicher" Phasenübergang bezeichnet. Ein weiterer Phasenübergang, bei dem ein System den Punkt C durchläuft, wird als "Surface-Bulk"-Phasenübergang benannt. (Der von der Temperatur abhängige Zustand eines Systems ist in diesem Diagramm für konstantes D durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet.) Einzelheiten über das Verhalten eines magnetischen Systems bei diesen vier Phasenübergängen sind im Weiteren aufgeführt.

## 2.1. Gewöhnlicher Phasenübergang

Für $D < D_c$ (Linie O in Abb. III.6) besitzt die Oberfläche dieselbe Ordnungstemperatur wie das Volumeninnere: $T_{cs} = T_{cb}$. Die Ordnung der Oberfläche ist dabei durch die Ordnung des Volumeninneren erzwungen. Daher weist die Oberfläche nur einen magnetischen Phasenübergang bei $T_{cb}$, den "gewöhnlichen" Phasenübergang, auf. Wir bezeichnen zugeordnete Größen mit einem "O" (für "Ordinary transition" /83/).
Der Temperaturverlauf von $M_{so}(T)$ ist qualitativ wie der in Abb. III.5. für $M_{so}(T)$ skizzierte. Er wird durch den kritischen Exponenten $\beta_1^O$ beschrieben.

$$M_{so}(T) \simeq (T_{cb} - T)^{\beta_1^O} \qquad T < T_{cb} \qquad \text{(III.35)}$$

$\beta_1^O$ ergibt sich nach Molekularfeldansatz zu $\beta_1^O = 1$. $M_{so}(T)$ ist danach linear in T im Bereich von $T_{cb}$. Neuere Rechnungen im Rahmen der Renormierungsgruppentheorie zeigen jedoch, daß $\beta_1^O$ kleiner als 1 angenommen werden muß und im Bereich von $\beta_1^O \approx 0{,}8$ liegt /85/.

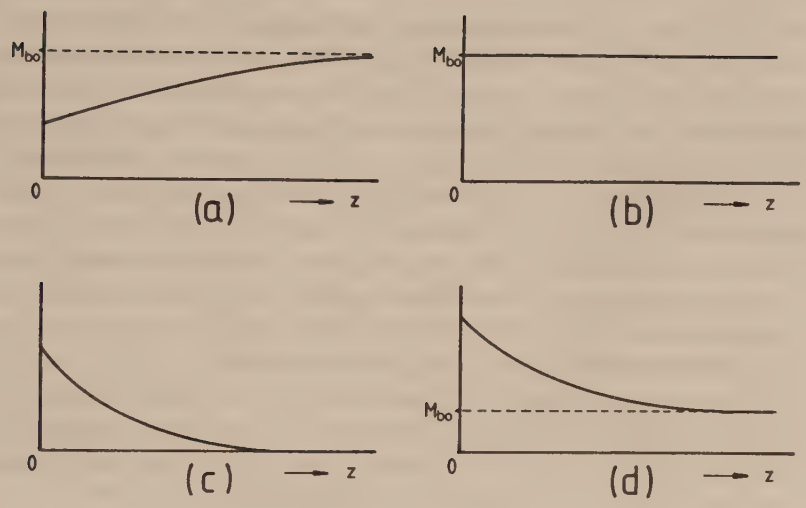


*Abb. III.7a-d: Räumliches Magnetisierungsprofil senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung); z: Abstand von der obersten Atomlage (z = 0: Oberfläche, z > 0: Volumeninneres); Ordinate jeweils Magnetisierung; (a): $D < D_c$, $T < T_{cb}$; (b): $D = D_c$, $T < T_{cb}$; (c): $D > D_c$, $T_{cb} < T < T_{cs}$; (d): $D > D_c$, $T < T_{cb}$*

Das räumliche Magnetisierungsprofil ist für $T < T_{cb}$ in Abb. III.7a skizziert. Danach steigt die Magnetisierung vom Wert $M_{so}(T)$ an der Oberfläche ins Voluminnere auf den Wert $M_{bo}(T)$ an. $M_{so}(T)$ ist somit kleiner als $M_{bo}(T)$.
Es sei noch bemerkt, daß der Fall $T_{cs} < T_{cb}$ für keinen Wert für D realisierbar ist. Vielmehr zeigt sich nach den Rechnungen von Binder und Hohenberg /63/, daß die bis $T_{cb}$ bestehende Volumenordnung immer eine Ordnung der Oberfläche erzwingt, so daß für den gewöhnlichen Phasenübergang $T_{cs}$ und $T_{cb}$ zusammenfallen.

## 2.2. Oberflächen- und Außerordentlicher Phasenübergang

Wie aus Abb. III.6 ersichtlich ist, kreuzt eine senkrechte Zustandslinie eines Systems für $D > D_c$ zwei Phasengrenzen, nämlich die Linien S und E. Daher treten für diesen Fall an einer Oberfläche zwei magnetische Phasenübergänge nacheinander auf, nämlich der Oberflächen- (Linie S) und der außerordentliche Phasenübergang. Der erstere tritt oberhalb von $T_{cb}$ auf und kennzeichnet das Einsetzen von magnetischer Oberflächen-(fern)ordnung bei hinreichend starker ferromagnetischer Kopplung zwischen Oberflächenatomen, wobei das Volumeninnere paramagnetisch bleibt. Dieser Phasenübergang wird allgemein als "Oberflächen"-Phasenübergang bezeichnet.
Der andere Phasenübergang liegt bei $T_{cb}$ und markiert den Einfluß der einsetzenden Volumenordnung auf die magnetische Oberflächenordnung. Dieser Phasenübergang wird allgemein als "außerordentlicher" Phasenübergang bezeichnet /83,84/.

Diesen beiden Phasenübergängen sind kritische Exponenten mit den Indizes "S" für den Oberflächenphasenübergang (nach "Surface") und "E" für den außerordentlichen Phasenübergang (nach "Extraordinary") /83/ zugeordnet. Das kritische Temperaturverhalten von $M_{so}(T)$ wird durch die kritischen Exponenten $\beta_1^S$ (bei $T_{cs}$) und $\beta_1^E$ (bei $T_{cb}$) wie folgt beschrieben /83/:

$$M_{so}(T) \simeq (T_{cs} - T)^{\beta_1^S} \qquad T < T_{cs} \qquad \text{(III.33)}$$

$$[M_{so}(T) - M_{so}(T_{cb})] \simeq (T_{cb} - T)^{\beta_1^E} \qquad T < T_{cb} \qquad \text{(III.34)}$$

Nach Molekularfeldansatz ergeben sich $\beta_1^S$ und $\beta_1^E$ zu $\beta_1^S = 1/2$ bzw. $\beta_1^E = 1$. Die Oberfläche verhält sich dabei im Temperaturbereich $T_{cs} > T > T_{cb}$ wie ein zweidimensionaler Ferromagnet.

Hierbei erscheint jedoch dann ein Wert für $\beta_1^S = 0{,}125$ (exakt berechneter Wert für das zweidimensionale Ising-Modell /86/) wahrscheinlicher als der Molekularfeldwert /63/.
Der Temperaturverlauf von $M_{so}(T)$ ist für $D > D_c$ ($T_{cs} > T_{cb}$) in Abb. III.8 skizziert.

$M_{so}(T)$ ist im kritischen Bereich größer als $M_{bo}(T)$. Das zeigt sich auch bei Betrachtung der räumlichen Verteilung der Magnetisierung $M_o(T)$ senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung - für $T < T_{cs}$ in den Abb. III.7c und d skizziert): $M_o(T)$ fällt, bei $z = 0$ (Oberfläche) mit dem Wert $M_{so}(T)$ einsetzend, exponentiell ins Volumeninnere ($z \to \infty$) auf den Wert $M_{bo}(T)$ ab, wobei $M_{bo}(T > T_{cb}) = 0$ (Abb. III.7c) und $M_{bo}(T < T_{cb}) > 0$ ist (Abb. III.7d). Dieses Verhalten hängt damit zusammen, daß für $D > D_c$ die gesamte Wechselwirkungsenergie eines Oberflächenatoms mit seinen NN größer ist als die eines Atoms im Volumeninneren mit dessen NN.

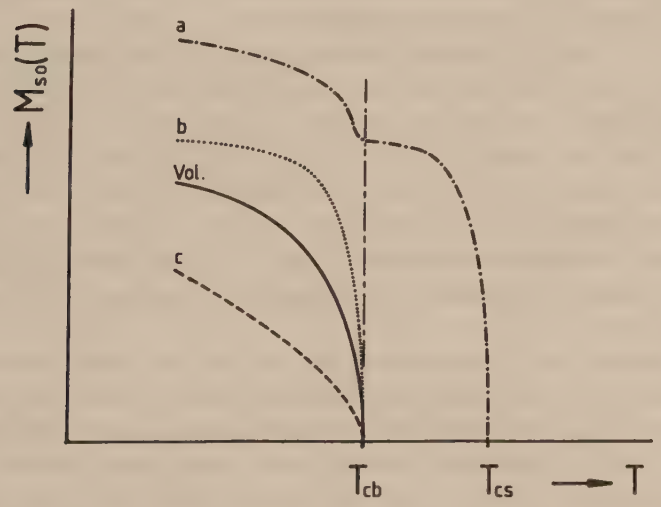


*Abb. III.8: Schematischer Temperaturverlauf der Oberflächenmagnetisierung $M_{so}(T)$ für verschiedene Werte des Austauschparameters D; (a): $D > D_c$ (Oberflächen- und außergewöhnlicher Phasenübergang (Ph.) bei $T_{cs}$ bzw. $T_{cb}$); (b): $D = D_c$ (Surface-bulk-Ph.); (c): $D < D_c$ (gewöhnlicher Ph.); Vol: Volumenmagnetisierung $M_{bo}(T)$*

2.3. Surface-Bulk-Phasenübergang

Ein spezieller Phasenübergang tritt auf, wenn $D = D_c$. Er wird in der Literatur mit "Surface-bulk-Phasenübergang" bezeichnet. Hierbei ordnet die Oberfläche zwar wie beim gewöhnlichen Phasenübergang bei $T_{cb}$, das Temperaturverhalten von $M_{so}(T)$ mit dem zugeordneten kritischen Exponenten $\beta_1^{SB}$:

$$M_{so}(T) \simeq (T_{cb} - T)^{\beta_1^{SB}} \qquad T < T_{cb} \qquad \text{(III.36)}$$

ist jedoch im Vergleich dazu sehr unterschiedlich. Dies zeigt sich an $\beta_1^{SB}$, welches wesentlich kleiner ist als $\beta_1^{O}$. Im klassischen Molekularfeldmodell erhält man $\beta_1^{SB} = 0{,}5$ und damit die selbe Temperaturabhängigkeit wie im Volumeninneren. Neueren Rechnungen zufolge liegt $\beta_1^{SB}$ jedoch im Bereich zwischen $0{,}19 \leq \beta_1^{SB} \leq 0{,}365$ /87,88/ und kann damit auch kleiner sein als der entsprechende Volumenwert $\beta \approx 0{,}33$.

Für $D = D_c$ ist die gesamte ferromagnetische Wechselwirkungsenergie eines Oberflächenatoms gleich der für ein Atom im Volumeninneren. $M_{so}(T)$ und $M_{bo}(T)$ ergeben sich in diesem Fall nach Molekularfeldansatz als gleich. Abb. III.7b zeigt das dementsprechend flache Magnetisierungsprofil für $z \geq 0$ $(T < T_{cb})$ Wie Diehl bemerkt, gilt dieser Verlauf des Magnetisierungsprofils nur im Molekularfeldmodell. Für $\beta_1^{SB} < \beta$ jedoch ist $M_{so}(T)$, bedingt durch den steileren Anstieg bei $T < T_{cb}$, größer als $M_{bo}(T)$ /87/.

Von Interesse bei Betrachtung des Surface-Bulk-Phasenübergangs ist auch der Fall, wenn D geringfügig von $D_c$ abweicht: $D \approx D_c$. In diesem Fall läßt sich ein Verhalten nach einem gewöhnlichen $(D \lesssim D_c)$ bzw. einem Oberflächen- oder außerordentlichem Phasenübergang $(D \gtrsim D_c)$ nur dann beobachten, wenn sich ein System genügend nahe an den Phasengrenzlinien O, S oder E befindet. Andernfalls ist das kritische Verhalten der Oberflä-

che vorwiegend durch den trikritischen Punkt C bestimmt /88/. Die Grenze, ab wann für diesen Phasenübergang typisches kritisches Verhalten zu beobachten ist, hängt dabei vom beobachteten System ab. In hinreichender Entfernung von den Phasengrenzlinien verhält sich $M_{so}(T)$ daher wie für einem Surface-Bulk-Phasenübergang, selbst wenn D nicht exakt gleich $D_c$ ist. Die Grenzlinie, bei der dabei ein "crossover" für das Verhalten von $M_{so}(T)$ von einem zum anderen Phasenübergang stattfindet, läßt sich durch die Gleichung $T = \text{const} \cdot (D - D_c)^{1/\phi}$ beschreiben, wobei $\phi$ der sogenannte crossover-Exponent ist /88/. Mit Hilfe von $\phi$ läßt sich auch das Verhalten von $T_{cs}$ in Abhängigkeit von D angeben. Nach Diehl /87/ kann die Erhöhung von $T_{cs}$ gegenüber $T_{cb}$ in der Form $(T_{cs}(D)/T_{cb} - 1 \simeq (D - D_c)^{1/\phi}$ dargestellt werden. Eine andere Schreibweise dafür, die uns bei den Skalierungsgesetzen für die Oberflächenmagnetisierung (siehe Abschnitt III.6.4.) wiederbegegnen wird, ist mit
$c := (1 - 2(d-1)\cdot(J_s/J_b - 1))/a = (1 - 2(d-1)\cdot D)/a$
(d: Raumdimension, a: Gitterkonstante eines Systems) und
$c_{SB} \equiv c(D_c)$ /87/, so daß man damit erhält:

$$\frac{T_{cs}(c) - T_{cb}}{T_{cb}} \simeq (c_{SB} - c)^{1/\phi} \qquad \text{(III.37)}$$

Abschließend sei hier auf Tabelle III.2 hingewiesen, die Werte für die kritischen Exponenten $\beta_1$, $\delta_1$, $\Delta$ und $\phi$ enthält.

| Phasenübergang | $T_{cs}$ | $\beta_1^x$ | $\delta_1^x$ | $\phi^x$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewöhnlicher - (x = O) | $= T_{cb}$ | 1,00[a]<br>0,85[b]<br>0,82[c] | 1,50[a]<br>2,13[b]<br>1,91[c] | - | |
| Surface-bulk- (x = SB) | $= T_{cb}$ | 0,50[a]<br>0,25[c]<br>0,37[d] | 3,00[a]<br>6,37[c]<br>4,28[d] | 0,68[c] | 1,50[a]<br>1,56[c]<br>1,75[b] |
| Oberflächen- (x = S) | $> T_{cb}$ | 0,50[a]<br>0,125[e] | 3,00[a]<br>1,875[e] | | |
| Außergew. - (x = E) | $= T_{cb}$ | 1,00[a] | | | |

[a] Molekularfeldansatz /63,83/
[b] Heisenberg-Modell /84,85/
[c] Ising-Modell /84,85/
[d] bulk: Heisenberg-Modell
Oberfl.: Ising-Modell /88/
[e] 2-dimens. Ising-Modell /86/

Tabelle III.2: Kritische Exponenten für Oberflächen und Exponent $\Delta$ (Volumen)

### III.6.3. Oberflächenordnung und Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung

Wir haben bisher den Einfluß der Symmetrieeigenschaften der ferromagnetischen Wechselwirkung auf die magnetische Oberflächenordnung nicht berücksichtigt. Es zeigt sich jedoch, daß diesen Symmetrieeigenschaften eine entscheidende Rolle für das Entstehen ferromagnetischer Ordnung an Oberflächen zukommt. So konnte von Mermin und Wagner /99/ nach Auswertung eines unendlich ausgedehnten, zweidimensionalen Heisenbergmodells gezeigt werden, daß für $T > 0$ ferromagnetische Ordnung in zwei Dimensionen durch eine räumlich isotrope Austauschwechselwirkung nicht stabilisiert wird, während im Gegensatz dazu von Onsager /86/ für ein zweidimensionales Ising-Modell (räumlich rein uniaxiale Austauschwechselwirkung) bewiesen worden ist, daß hier ferromagnetische Ordnung mit einer endlichen Ordnungstemperatur möglich ist.
Demnach zeigt auch das dreidimensionale Ising-Modell mit freier Oberfläche (rein uniaxiale Wechselwirkung) bei ausreichender Stärke der ferromagnetischen Kopplung zwischen Oberflächenatomen Oberflächenordnung oberhalb von $T_{cb}$ /63,84/.
Auch bei entsprechenden Van Vleck -Ferromagnetika, bei denen magnetische Ordnung durch die Wirkung eines - räumlich anisotropen - kristallelektrischen Feldes auf magnetische Kristallionen erzeugt wird, ist Oberflächenordnung möglich /108/.
Im Gegensatz dazu ist nach den Ergebnissen von Mermin und Wagner /99/ für ein Heisenberg-Modell mit durchwegs räumlich isotroper ferromagnetischer Kopplung magnetische Oberflächenordnung oberhalb von $T_{cb}$ unwahrscheinlich, obwohl dies nach Molekularfeldansatz möglich erscheint (an der Plausibilität eines Molekularfeldansatzes für dieses Problem werden allerdings Zweifel geäußert) /63,144/.
Ein weiteres Modell für Oberflächenmagnetismus ist von Selzer und Maijlis behandelt worden. Hier wird von einer räumlich isotropen Austauschwechselwirkung im Volumeninneren (Heisenberg-Modell) ausgegangen und an der Oberfläche eine uniaxial

anisotrope Austauschwechselwirkung zwischen Nächste-Nachbar-Atomen eingeführt. Der Hamiltonoperator $H_s$ für die Oberflächenaustauschwechselwirkung hat gemäß Gl. III.24 mit den Anisotropieparametern $\eta_s^x = \eta_s^y = 1$ die Form:

$$H_s = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} J_{ij}(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + \eta_s^z S_i^z S_j^z) \qquad \text{(III.38)}$$

In Analogie zum Austauschparameter D (siehe Gl. III.32) wird als Maß für die Anisotropie der Austauschanisotropieparameter h eingeführt mit

$$h = \eta_s^z - 1 \qquad \text{(III.39)}$$

Auch hier zeigt sich, daß für dieses System, analog zu der vorangegangenen Einführung von $D_c$, ein kritischer Wert $h_c$ existiert, so daß für $h > h_c$ die Curietemperatur der Oberfläche $T_{cs}$ oberhalb der des Volumens $T_{cb}$ liegt. In diesem Fall zeigen dann die obersten drei Atomlagen ferromagnetische Ordnung im Temperaturbereich $T_{cb} < T < T_{cs}$.

Die aufgeführten Beispiele belegen deutlich, daß das Zustandekommen von magnetischer Oberflächenordnung oberhalb von $T_{cb}$, der Volumencurietemperatur, und damit auch die Existenz eines trikritischen Punktes, von der Anisotropie der ferromagnetischen Wechselwirkung an freien Oberflächen bestimmt ist.

## 4. Skalierungsverhalten der Oberflächenmagnetisierung

Wir haben bisher lediglich die spontane Oberflächenmagnetisierung $M_{so}(T) = M_s(T,H=0)$ und deren kritisches Verhalten betrachtet. Es zeigt sich jedoch, daß $M_s(T,H)$ auch für $H \neq 0$ kritisches Verhalten aufweist. Hier läßt sich wie für die Volumenmagnetisierung (siehe Gl. III.6 und 7) aus dem bei $T_{cs}$ singulären Anteil der freien Energie der Oberfläche, $G_s^*(t,H,H_1)$ mit $t = (T - T_{cs})/T_{cs}$ ein Skalierungsgesetz für $M_s(T,H)$ ableiten ($H_1$: lokales, nur auf die Oberfläche wirkendes Feld). Unter der Annahme, daß $G_s^*(t,H,H_1)$ eine homogene Funktion der Variablen t, H und $H_1$ ist, kann angesetzt werden /63/:

$$G_s^*(t,H,H_1) = t^{2-\alpha_s} \cdot G_s^*(H\cdot|t|^{-\Delta}, H_1\cdot|t|^{-\Delta_1}) \qquad \text{(III.40)}$$

mit $\Delta = \beta\cdot\delta$, $\Delta_1 = \beta_1\cdot\delta_1$. $\beta$ und $\delta$ sind kritische Exponenten für das Volumeninnere, $\alpha_s$, $\beta_1$ und $\delta_1$ die Exponenten für die Korrektur der spezifischen Wärme an Oberflächen gegenüber dem Volumeninneren, für $M_{so}(T)$ bzw. für die kritische Isotherme von $M_s(T_{cs},H)$ (siehe /63/). Für $H_1 = 0$ läßt sich daraus analog zu Gl. III.7 ableiten:

$$M_s(T,H)\cdot|t|^{-\beta_1} = g^{\pm}(H\cdot|t|^{-\Delta}) \qquad \text{(III.41)}$$

$g^+$ und $g^-$ sind dabei wiederum Skalenfunktionen für $T > T_{cs}$ (+) bzw. $T < T_{cs}$ (-).
Nach Gl. III.41 läßt sich die mit $|t|^{-\beta_1}$ normierte Oberflächenmagnetisierung somit allein als eine Funktion des mit $|t|^{-\Delta}$ normierten Feldes H darstellen. Gl. III.41 kann bei den vorstehend beschriebenen Phasenübergängen mit den entsprechenden kritischen Exponenten - siehe Tab. III.2 - angewendet werden.

Wie in Abschnitt 2.3. erläutert, muß im Bereich um den trikritischen Punkt ($T_{cb}$,$D_c$) (siehe Abb. III.6) der Einfluß der benachbarten Phasenübergänge, des gewöhnlichen, des außerordentlichen und des Oberflächen-Phasenüberganges berücksichtigt werden (Crossover-Verhalten). Dies kann durch eine zusätzliche unabhängige Variable c im Ausdruck für die freie Energie geschehen /63,87/. Daraus folgt für den Skalierungsansatz:

$$G_s^*(t,H,H_1,c) = t^{2-\alpha_s^{SB}} G_s^*(H\cdot|t|^{-\Delta^{SB}}, H_1\cdot|t|^{-\Delta_1^{SB}}, c\cdot|t|^{-\emptyset}) \qquad \text{(III.42)}$$

c beschreibt die Änderung des Austauschparameters gemäß Gl. III.27, $\alpha_s^{SB}$, $\Delta^{SB}$ und $\Delta_1^{SB}$ sind die Werte für die kritischen Exponenten $\alpha_s$, $\Delta$ und $\Delta_1$ am trikritischen Punkt. Der kritische Exponent $\emptyset$ ist der crossover-Exponent. Für die Oberflächenmagnetisierung kann aus Gl. III.42 wiederum ein Skalierungsgesetz abgeleitet werden ($H_1 = 0$):

$$M_s(T,H)\cdot|t|^{-\beta_1} = h^{\pm}(H\cdot|t|^{-\Delta}, c\cdot|t|^{-\emptyset}) \qquad \text{(III.43)}$$

$h^+$ und $h^-$ sind Skalenfunktionen für $T > T_{cb}$ bzw. $T < T_{cb}$. In diesem Fall läßt sich $M_s(T,H)\cdot|t|^{-\beta}$ als Funktion zweier unabhängiger Variabler darstellen.

Die Skalierungsansätze in den Gleichungen III.41 und III.43 werden zur Auswertung von ESP-Daten für Gd-Oberflächen herangezogen.

# IV. Temperaturabhängigkeit der ESP an Gadolinium-Oberflächen - Ergebnisse und Diskussion

## IV.1. Einführung

Gadolinium (Gd) ist ein ferromagnetisches Metall aus der Gruppe der Seltenen Erden (SE) mit hcp-Kristallstruktur und einer Volumen-Curietemperatur von 292,5 K. Die Elemente dieser Gruppe unterscheiden sich durcn eine unterschiedliche Auffüllung der 4f-Schale, wohingegen sie sich bezüglich der - für chemische Bindungen relevanten - äußeren 5d- und 6s-Schalen sehr ähnlich sind. Verschiedene SE-Elemente lassen sich daher auf chemischem Wege nur schwer voneinander trennen.
Der Hauptbeitrag zum magnetischen Moment bei den SE rührt aus der 4f-Schale her. Bei Gd ist die insgesamt 14 Elektronen fassende 4f-Schale mit 7 Elektronen besetzt. Nach der Hund'schen Regel /89/ beträgt der darin maximal mögliche Gesamtspin 7/2 ℏ. (Die Hund'sche Regel besagt, daß die Spins und die Bahndrehimpulse der in einer Schale enthaltenen Elektronen sich so anordnen, daß der Gesamtspin maximal ist, und der Gesamt-Bahndrehimpuls der Elektronen bei maximalem Gesamtspin ebenfalls maximiert ist.)
Der Gesamt-Bahndrehimpuls der 4f-Schale in Gd ist Null. Der Gesamtdrehimpuls der 4f-Schale ergibt sich zu 7/2 ℏ und das magnetische Moment zu $7\mu_B$/Atom ($\mu_B$: Bohrsches Magneton). Durch das Verschwinden des 4f-Bahndrehimpulses ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung (sie führt zur sogenannten Kristallfeldanisotropie) sehr gering /90/ und spielt erst bei tiefen Temperaturen ($\ll T_c$) eine Rolle. Gd besitzt daher im Bereich um $T_c$ annähernd räumlich isotrope magnetische Eigenschaften und kann hier als nahezu idealer Ferromagnet angesehen werden.

Die 4f-Schale ist weit innerhalb der Atomrümpfe lokalisiert und durch die 5d- und 6s-Valenzelektronen abgeschirmt. Abb. IV.1 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-, 5d- und 6s-Elektronen als Funktion des Kernabstandes R. Man sieht, daß

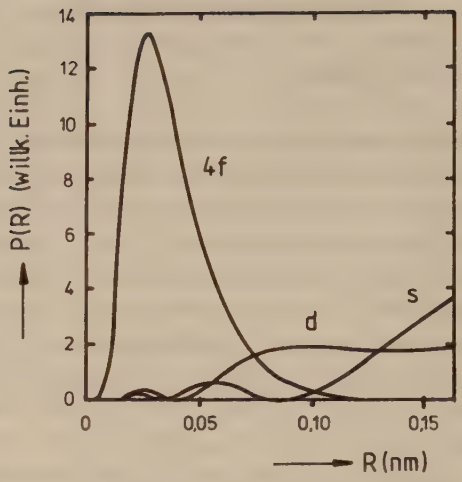


*Abb. IV.1: Radien der 4f-, 5d- und 6s-Elektronenschalen in Gd; P(R): Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen*

in metallischem Gd (bei einem Abstand von 0,363 nm zum nächsten Nachbarn) die 4f-Schalen nicht überlappen. Daher kann die ferromagnetische Kopplung nicht durch eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen 4f-Momenten beschrieben werden.
Im Rahmen der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Theorie (RKKY) /38/ wird angenommen, daß diese Kopplung daher über die 5d- und 6s- Leitungselektronen übertragen wird.
Die RKKY-Kopplung erzeugt eine Spinpolarisation der Leitungselektronen von $0{,}63\mu_B$/Atom /39,91/. Somit ist das resultierende Gesamtmoment von Gd $7{,}63\mu_B$/Atom.

Die indirekte RKKY-Kopplung zwischen den Spins der lokalisierten 4f-Schalen kann in erster Näherung in der Heisenberg-Form (mit räumlich isotroper ferromagnetischer Kopplung) nach Gl. III.9 beschrieben werden:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J(R_{ij}).(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \qquad (IV.1)$$

Das Austauschintegral $J(R_{ij})$ ist dabei eine Funktion des Abstandes $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ zwischen zwei Ionen an den Orten $\vec{R}_i$ und $\vec{R}_j$.
Die RKKY-Austauschkopplung ist im allgemeinen langreichweitig (über eine Distanz von mehreren Gitterkonstanten). J(R) erhält dabei wegen der Beschränkung des Wellenvektors der Leitungselektronen (die die Kopplung zwischen den 4f-Spins vermitteln) aufgrund der Energieverteilung der Elektronen (Fermistatistik) eine oszillierende Komponente.
In Abb. IV.2 ist ein für die RKKY-Kopplung typisches Austauschintegral skizziert (nacn Neutronenstreumessungen an Terbium /92/).

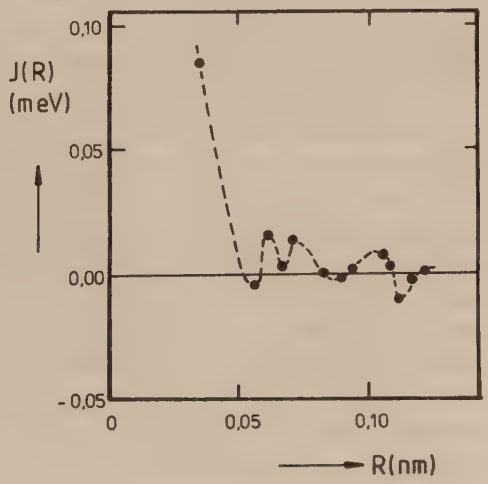


*Abb. IV.2: Austauschintegral J(R) in Terbium (nach /92/)*

Es erhebt sich die Frage, inwieweit ein langreichweitiges Austauschintegral vom RKKY-Typ durch die Existenz einer Oberfläche geändert wird. Beim Übergang vom Volumen zur Oberfläche ändert sich ja nicht nur die Anzahl von Nächsten-Nachbar-Atomen, sondern durch das Fehlen weiterer Atomlagen außerhalb der Oberfläche auch die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche.

Die Auswirkungen dieser Einflüsse auf die magnetische Fernordnung (makroskopische Magnetisierung) an Oberflächen scheinen heute bei einfachen Modellen theoretisch zumindest qualitativ verstanden. Zur Prüfung der Anwendbarkeit dieser Modelle auf reale magnetische Systeme und damit zum grundlegenden Verständnis derartiger Systeme sind jedoch eingehende experimentelle Untersuchungen - bisher noch weitgehend ausstehend - unerläßlich. Wünschenswert ist dabei die Erfassung der magnetischen Ordnung an Festkörperoberflächen über einen möglichst großen Temperaturbereich unter Einschluß der Curietemperatur $T_C$.
Bei der Auswahl eines brauchbaren Materials sollte auf eine unkomplizierte und daher einfach zu behandelnde magnetische Struktur geachtet werden. Aufgrund seiner Eigenschaften (einfache magnetische Struktur durch lokalisierte magnetische Momente, wegen der äußerst geringen Kristallfeldanisotropie weitgehende magnetische Isotropie im Bereich um $T_C$) sollte sich gerade Gd gut für derartige Untersuchungen eignen.
Aus experimenteller Sicht ist die relativ niedrige Curietemperatur von Gd ($T_C$ = 292,5 K) vorteilhaft, weil in diesem Temperaturbereich die Diffusion von Fremdatomen vom Volumen an die Oberfläche (was zu unerwünschten Beiträgen zur ESP an der obersten Atomlage führen kann), vernachlässigt werden darf /20/. Dies ermöglicht auf einfache Weise Messungen an atomar reinen Gd-Oberflächen ohne übermäßigen experimentellen Aufwand. Ferner läßt die magnetische Isotropie (äußerst geringe Kristallfeldanisotropie) von Gd die Untersuchung von polykristallinen Oberflächen interessant erscheinen.

Das Ziel der im folgenden beschriebenen Experimente ist die Untersuchung der ferromagnetischen Fernordnung an Gd-Oberflächen mit Einelektroneneinfang (siehe Abschnitt II.3.). Die Meßgröße ist dabei die ESP in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem magnetisierenden inneren Feld H.

## IV.2. Ergebnisse der ESP-Messungen an Gd-Oberflächen

In den Abbildungen IV.3 und 4 sind die Ergebnisse aus den ESP-Messungen an atomar reinen Gd-Oberflächen dargestellt. Bei den verwendeten Proben handelt es sich dabei um unter UHV-Bedingungen ($p \leq 10^{-9}$ mbar)in situ aufgedampfte, hochreine Gd-Filme von einer Dicke von 500 nm. Als Substratmaterialien werden dabei nichtferromagnetisches Kupfer (Cu) bzw. ferromagnetisches Gd (Abmessungen jeweils 15 x 8 x 1 mm) mit atomar eben polierten Oberflächen (Größe: 15 x 8 mm) verwendet, um eventuelle Einflüsse auf die ESP durch die Art des Substratmaterials zu untersuchen. Zudem werden, um die Rolle von Fremdatombedeckungen von Gd-Oberflächen zu studieren, Messungen an Gd-Oberflächen mit definierter Verunreinigung durchgeführt (siehe dazu Abb. IV.5).
Das magnetisierende innere Feld H verläuft parallel zur Ebene der aufgedampften Filme. Dabei beträgt die Dicke der zu magnetisierenden ferromagnetischen Schicht im Fall von Cu als Substrat 500 nm, bei Gd als Substrat 1 mm.
Bei der Wahl des Temperaturbereiches ($160\ K \leq T \leq 400\ K$) ist berücksichtigt worden, daß sich Gd im Volumeninneren hier annähernd wie ein klassischer Ferromagnet verhält. Von Kristallfeldanisotropien herrührende Einflüsse auf die magnetische Ordnung z.B., die für $T < 160$ K eine wesentlich Rolle spielen, können dabei bei der Interpretation der Meßwerte in erster Näherung vernachlässigt werden. Zudem enthält der untersuchte Temperaturbereich die Curietemperatur ($T_c$ = 292,5 K) von Gd.

Abb. IV.3 zeigt die gemessene ESP an atomar reinen Gd-Oberflächen in Abhängigkeit von der Probentemperatur T. Das die Probe magnetisierende innere Feld H beträgt 48 kA/m (600 Oe). Diese Meßwerte sind in Tabelle IV.1 aufgelistet.

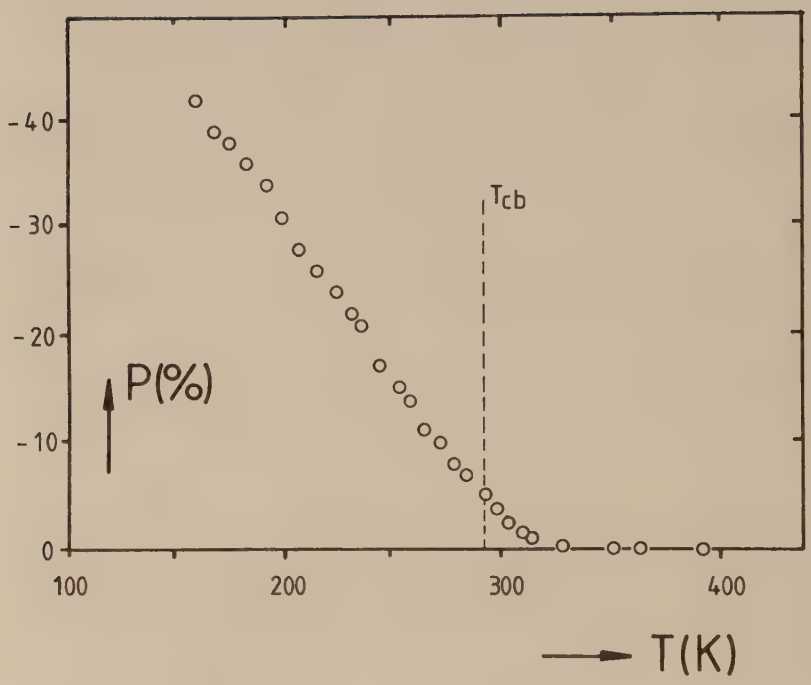


Abb. IV.3: ESP P(T,H) an atomar reinen Gadoliniumoberflächen in Abhängigkeit von der Probentemperatur T; magnetisierendes inneres Feld: H = 48 kA/m (600 Oe)

| T(K) | 160 | 168 | 176 | 184 | 192 | 200 | 208 | 216 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P(%) | -42,0 | -39,2 | -37,7 | -36,3 | -33,9 | -31,0 | -28,1 | -26,3 |

| T(K) | 224 | 232 | 237 | 244 | 253 | 258 | 265 | 273 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P(%) | -24,4 | -22,5 | -21,3 | -17,4 | -15,2 | -14,2 | -11,3 | -10,0 |

| T(K) | 282 | 289 | 293 | 298 | 303 | 310 | 315 | 330 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| P(%) | -8,1 | -6,9 | -5,2 | -3,6 | -2,6 | -1,6 | -1,3 | -0,4 |

| T(K) | 352 | 368 | 393 | 473 |
|---|---|---|---|---|
| P(%) | Null innerhalb des Meßfehlers | | | |

Tabelle IV.1: ESP-Meßwerte P(T,H = 48 kA/m); siehe dazu Abb. IV.3; Meßfehler: $< \pm 0{,}6\%$ ESP für alle Meßpunkte

---

| T(K) | H(kA/m) | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 293 | P(%) | -4,6 | -4,9 | -5,0 | -5,2 | -5,4 | -5,3 |
| 298 | P(%) | -3,0 | -3,1 | -3,4 | -3,6 | -3,8 | -4,0 |
| 303 | P(%) | -1,9 | -2,0 | -2,5 | -2,6 | -2,9 | -3,3 |
| 310 | P(%) | -1,0 | -1,3 | -1,4 | -1,6 | -2,0 | -2,1 |
| 315 | P(%) | -0,6 | -0,8 | -1,1 | -1,3 | -1,3 | -1,6 |
| 330 | P(%) | -0,1 | -0,3 | -0,4 | -0,4 | -0,6 | -0,6 |
| 393 | P(%) | Null innerhalb des Meßfehlers | | | | | |

Tabelle IV.2: ESP-Werte P(T,H) für $T > T_c$; siehe dazu Abb. IV.4; Meßfehler: $< \pm 0{,}8\%$ ESP für alle Meßpunkte

Der relative Fehler bei den Magnetfeldangaben beträgt 2 %. Die Schwankungsbreite der Meßwerte der ESP hängt nur von der Zählratenstatistik ab und ist für diese Meßpunkte kleiner als $\pm$0,6% ESP.
Die räumliche Temperaturhomogenität im Bereich des vom Ionenstrahl sondierten Oberflächenbereiches (einStreifen von 1,2 mm Breite mittig zwischen den Längskanten der 8 mm breiten Probe - siehe Abb. II.4c) ist für Temperaturen 260 K $\leq$ T $\leq$ 320 K besser als 0,02 K, wobei die maximale Abweichung der Meßtemperatur (gemessen an der Probenrückseite) und der Oberflächentemperatur weniger als 0,02 K beträgt. Für alle übrigen Meßtemperaturen im Bereich 160 K $\leq$ T $\leq$ 473 K liegt die räumliche Temperaturkonstanz in dem vom Ionenstrahl sondierten Bereich bei maximal 0,06 K, die maximale Abweichung Abweichung der Oberflächentemperatur von der Meßtemperatur 0,3 K. Die Meßtemperatur ist überdies zeitlich innerhalb von 0,03 K konstant.
Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit werden an mehreren Proben jeweils zahlreiche Meßzyklen über den gesamten Temperaturbereich bei steigender und fallender Temperatur durchgeführt. Die Meßwerte erweisen sicn dabei im Bereich des Meßfehlers als stabil und reproduzierbar. Ferner zeigt sich, daß entsprechende ESP-Meßwerte von auf Gd bzw. auf Cu-Substrate aufgedampften Gd-Filmen innerhalb ihres Fehlerbereiches gleich sind.

Wie aus Abb. IV.3 ersichtlich, ist das Vorzeichen der gemessenen ESP negativ. Dies entspricht einem Minoritätselektronenüberschuß. Der Betrag der ESP steigt bei fallender Temperatur T monoton an bis zum Wert 42% bei 160 K.
Bemerkenswert ist, daß die ESP bei der Curietemperatur $T_C$ = 292,5 K von Gd, bei der die magnetische Fernordnung im Volumeninneren verschwindet, von Null verschieden ist. Auch oberhalb von $T_C$ werden von Null verschiedene ESP-Werte gemessen. Erst bei T = 330 K und darüber wird die ESP innerhalb ihres Fehlerbereiches zu Null.

Inwieweit die bei und oberhalb von $T_c$ nichtverschwindenden ESP-Werte allein auf den Einfluß des magnetisierenden Feldes zurückzuführen sind, oder ob noch andere Ursachen dazu beitragen, wie z.B. starke Anisotropieerscheinungen in der Oberfläche, ist möglicherweise über die Magnetfeldabhängigkeit der ESP zu ermitteln. Auch könnte so das kritische Verhalten der ESP im Bereich um $T_c$ untersucht werden (siehe Abschnitt III.6.4.). Es wurde deshalb zusätzlich die ESP in Abhängigkeit vom inneren Magnetfeld H mit der Temperatur als Parameter gemessen. Abb. IV.4 zeigt diese Meßdaten im kritischen Bereich um und oberhalb von $T_c$. Das innere Feld H wird dabei jeweils, beginnend bei 24 kA/m (300 Oe) bis 64 kA/m (800 Oe), in Schritten von 8 kA/m (100 Oe) variiert. Der statistische Meßfehler ist jeweils kleiner als $\pm$0,8% ESP.

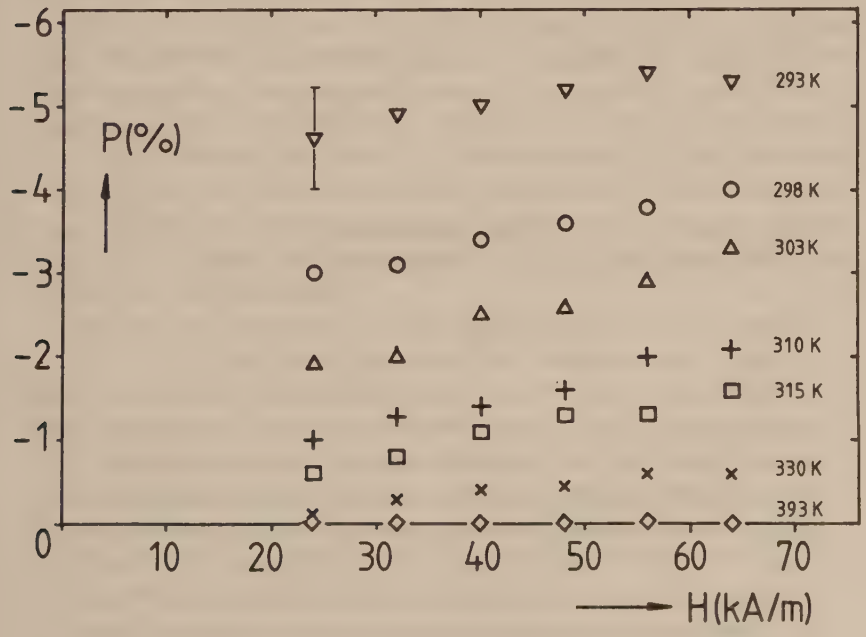


*Abb. IV.4: ESP P(T,H) in Abhängigkeit vom inneren Magnetfeld H und der Temperatur T*

Für jede Meßtemperatur werden, wiederum an auf verschiedene Substrate (Gd und Cu) aufgedampften Gd-Filmen mehrere Meßzyklen bei steigendem und fallendem Magnetfeld durchgeführt. Die Meßwerte sind dabei gut reproduzierbar. Auch bei diesen Meßdaten ist kein signifikanter Unterschied zwischen der ESP an auf Cu- bzw. Gd-Substrate aufgedampften Gd-Filmen feststellbar.
Es zeigt sich, daß isotherme ESP-Werte etwa bis T = 330 K deutlich von Null verschieden sind und bei wachsendem Magnetfeld steigende Tendenz aufweisen. Bei T = 393 K schließlich verschwindet die ESP im gesamten Magnetfeldbereich.

Die geschilderten hohen ESP-Meßwerte werden nur an atomar reinen Gd-Oberflächen erzielt. Schon eine geringfügige Kontamination mit Sauerstoff (ca. 0,05 Monolagen) reduziert die ESP gegenüber der an unkontaminierten Gd-Oberflächen gemessenen beträchtlich. ESP-Messungen an vollständig oxidierten Gd-Oberflächen (siehe Abb. IV.5) ergeben im gesamten hier untersuchten Temperaturbereich von 200 K bis über 400 K, also auch weit unterhalb der Curietemperatur ($T_c$ = 292,5K) eine ESP von (0 $\pm$ 1)%. Hierzu sei bemerkt, daß Gadoliniumoxid ($Gd_2O_3$) im untersuchten Temperaturbereich paramagnetisch ist /93/.
Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

1. Atomar reine Gd-Oberflächen zeigen unterhalb von $T_c$ eine von Null verschiedene ESP (bis -42 % bei 160 K).

2. Der Verlauf der ESP an Gd-Oberflächen als Funktion der Temperatur ist für $T < T_c$ monoton und gleichmäßig fallend in T. Die in einem angelegten Magnetfeld gemessenen ESP-Werte verschwinden erst weit oberhalb von $T_c$ (= 292,5 K).

3. Die Kenntnis des Kontaminationsgrades von Gd-Oberflächen ist wesentlich zur Interpretation von ESP-Meßdaten. Die Oxidation einer Gd-Oberfläche führt z.B., wie unsere Messungen zeigen, zu einer magnetisch "toten" Oberflächenschicht.

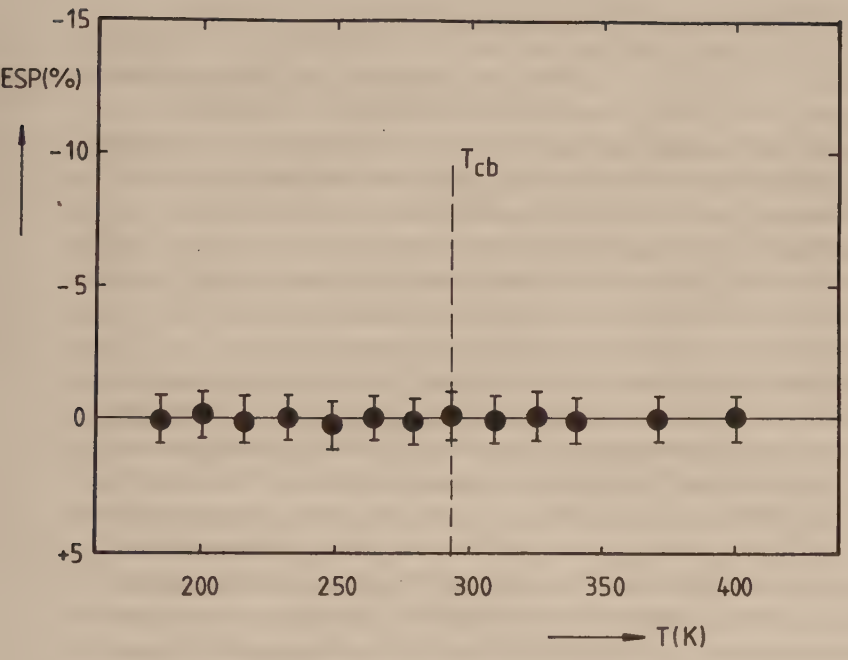


*Abb. IV.5: ESP P(T,H) an einer vollständig oxidierten Gd-Oberfläche als Funktion von der Temperatur T; magnetisierendes inneres Feld 48 kA/m (600 Oe)*

4. Die magnetischen Eigenschaften des jeweiligen Substratmaterials der aufgedampften Gd-Schichten (magnetisches Cu bzw. hochreines, magnetisches Gd) haben keinen meßbaren Einfluß auf die ESP. Damit ist experimentell gezeigt, daß Fokussierungseffekte des magnetischen Flusses, wie sie bei der Magnetisierung dünner ferromagnetischer Schichten parallel zu ihrer Oberfläche (z.B. Gd auf Cu) möglich erscheinen, bei den betrachteten Gd-Schichten keine Rolle spielen.

Anmerkung:
Der Fall einer Flußfokussierung ist beschränkt auf Temperaturen $T < T_c$. Er kann auftreten, wenn bei gleichbleibendem magnetischem Fluß $\Phi$ durch eine ferromagnetische Probe deren Querschnitt vermindert wird, wie es bei diesen Experimenten beim Übergang von Proben mit Gd-Filmen auf massivem Gd (Probenquerschnitt: 15 $mm^2$) zu Proben mit Gd-Filmen auf massivem Cu ("ferromagnetischer" Querschnitt: $7{,}5.10^{-3}$ $mm^2$) der Fall ist. Bei unserer Anordnung verringert sich jedoch $\Phi$ bei einer Verkleinerung des "ferromagnetischen" Querschnitts der Probe, wie nachfolgend gezeigt:
In einem geschlossenen magnetischen Kreis ist der gesamte magnetische Fluß $\Phi$ längs des Kreises konstant - siehe Kap. II.2.2. Eine Verminderung des effektiven Querschnittes $A_p$ der Probe würde bei gleichbleibendem $\Phi$ die Kraftflußdichte in der Probe, $B_i^p$, und damit das magnetisierende innere Feld $H = B_i^p/\mu_o.\mu_p$, mit $\mu_o = 4\pi.10^{-7}$ Vs/Am und $\mu_p$: Permeabilität der Probe erhöhen, da $H = \Phi/\mu_o.\mu_p.A_p$. Mit einer Verminde- von $A_p$ geht jedoch eine Erhöhung des magnetischen Widerstandes der Probe, $W_p$ ($\simeq A_p^{-1}$) und damit des Gesamtwiderstandes des magnetischen Kreises, W (siehe II.2.2.) einher, so daß dadurch der zu W umgekehrt proportionale Fluß $\Phi \simeq W^{-1}$ vermindert wird. Dies bewirkt jedoch eine die vorherige Erhöhung von H kompensierende Erniedrigung von H.
Somit erscheint plausibel, daß Flußfokussierungseffekte im Bereich $T < T_c$ bei diesen Experimenten keine meßbare Rolle spielen. Im Bereich $T > T_c$ sind sie dagegen grundsätzlich vernachlässigbar, da sich die Proben hier im paramagnetischen Zustand befinden.

## IV.3. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

### IV.3.1. Modelle zur ESP bei Gadolinium

Das Auftreten einer von Null verschiedenen ESP bei $T < T_C$ wird im Rahmen der geläufigsten Modelle für Ferromagnetismus bei Seltenen Erden bestätigt (RKKY-Modell /38/, Bandstrukturrechnungen /40,94,95/). Im RKKY-Modell wird angenommen, daß die Spins der 5d- und 6s-Leitungselektronen im Austauschfeld der lokalisierten 4f-Spins polarisiert werden und diese Polarisation dann auf benachbarte 4f-Spins übertragen, wodurch die ferromagnetische Kopplung zustandekommt. Die ESP der gesamten Leitungselektronen $P_{ges}$ wurde experimentell durch Neutronenstreuexperimente zu 0,63 $\mu_B$/Atom bzw. zu +20% ESP bestimmt /39/, also ein Majoritätselektronenüberschuß (parallel zu den 4f-Spinmomenten). Dies erklärt das Auftreten einer ESP $\neq 0$ bei Gd qualitativ.
Die ESP der Elektronen mit Fermienergie hingegen hängt von der Art und der Struktur der Fermioberfläche im Impulsraum ab; sie kann auch ein negatives Vorzeichen aufweisen. (Zum Verständnis der gemessenen ESP sei nochmals bemerkt, daß zum Elektroneneinfang überwiegend Elektronen mit Fermienergie zur Verfügung stehen - siehe Abschnitt II.5.3.)
Das Vorzeichen der gemessenen ESP ist negativ. Dies zeigt, daß bei Verwendung polykristalliner Oberflächen mindestens eine der darin enthaltenen einkristallinen Oberflächenrichtungen einen Beitrag mit negativem Vorzeichen zur ESP liefert.

Wir prüfen, ob Bandstukturrechnungen für Gd zur Interpretation der hier gemessenen ESP-Werte geeignet sind. Gemäß Abschnitt II.5.2. und 3. werden dazu zur Auswertung die eindimensionalen polarisierten Zustandsdichten für spin-up- bzw. spin-down-Elektronen mit Fermienergie $E_F$ herangezogen /7/.
Bisher liegt nur für die $\Gamma$-K-Richtung $\langle 2110 \rangle$ eine selbstkonsistente, relativistisch berechnete Bandstruktur vor /95/. Abb. IV.6a zeigt hiervon die elektronischen Zustände im Im-

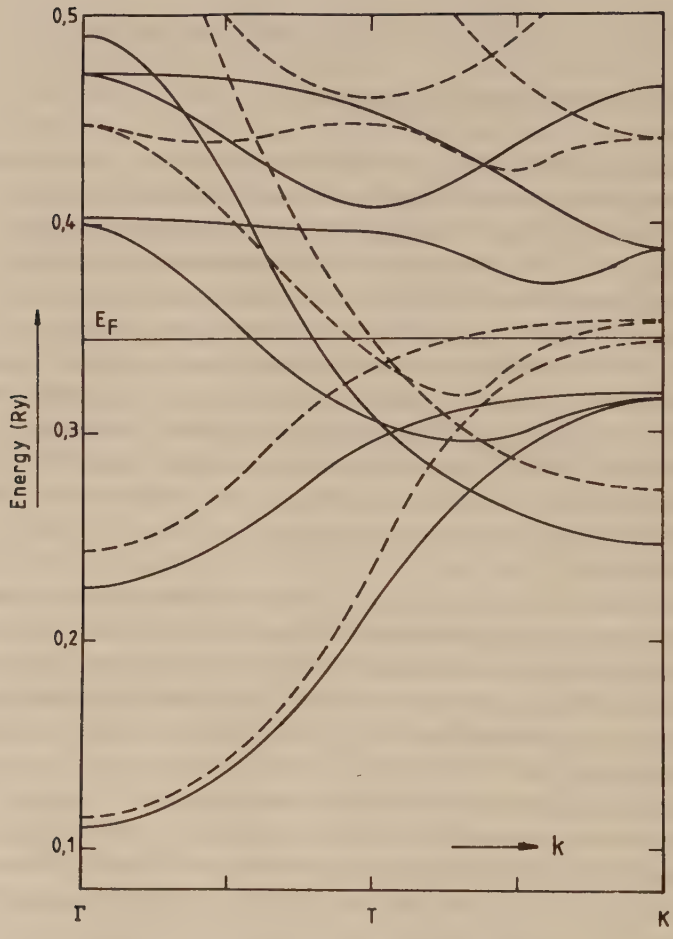


Abb.IV.6a: Bandstruktur für ferromagnetisches Gd für die Γ-K-Richtung (nach /95/); ausgezogen: Bänder für Majoritätselektronen; gestrichelt: Bänder für Minoritätselektronen

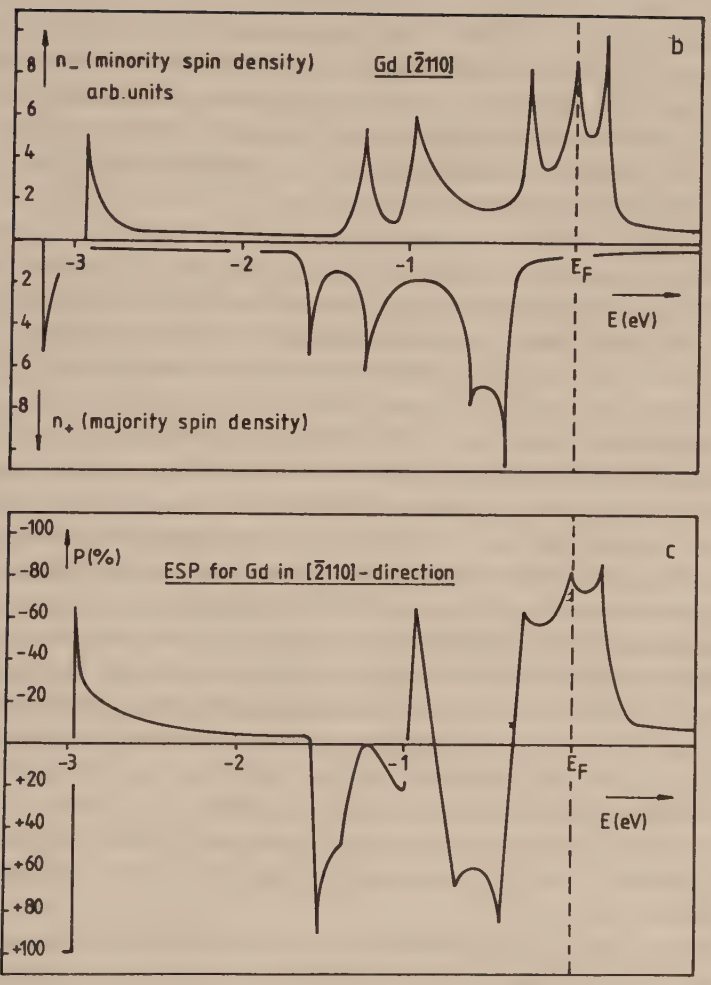


*Abb. 6b und c: Elektronische Zustandsdichten für Minoritäts- und Majoritätselektronen (b) und ESP (c), jeweils als Funktion von der Energie, ausgewertet aus der Bandstruktur aus Abb. IV.6a; die ESP für Elektronen mit Fermienergie beträgt -80% (siehe Abb. IV.6c)*

pulsraum für Elektronen mit Wellenvektor $\vec{k}$ in der <2110>-Richtung als Funktion von der Elektronenenergie E. Der Punkt Γ auf der Abszisse entspricht dem Ursprung im Impulsraum, der Punkt K dem Brillouinzonenrand. Den durchgezogenen Linien entsprechen Majoritätselektronenzustände, den gestrichelten Linien Minoritätselektronenzustände. Diese Zustände sind bis zur Fermienergie $E_F$ aufgefüllt.
Die Zustandsdichten $n_+(E)$ und $n_-(E)$ für Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen ergeben sich aus den reziproken Steigungen der Energiebänder bei der Energie E (siehe dazu /7/). Die aus der Bandstruktur in Abb. IV.6a ausgewerteten Zustandsdichten $n_+(E)$ und $n_-(E)$ sowie die daraus berechnete ESP $P(E) = (n_+(E) - n_-(E)) / (n_+(E) + n_-(E))$ sind in Abb. IV.6b dargestellt.
Die Auswertung ergibt für Elektronen mit Fermienergie $E_F$ (die nach Kap. II.5.3. überwiegend zum Einfang bereitstehen) und k-Vektor in <2110>-Richtung -80% ESP.
Für die beiden anderen niedrigindizierten Hauptsymmetrierichtungen Γ-A <0001> und Γ-M <1100> werden zur Auswertung von ESP-Werten paramagnetische, nichtrelativistisch berechnete Bandstrukturen /94/ verwendet. Die Autoren von /40/ bzw. /94/ und /95/ weisen allerdings darauf hin, daß die entsprechenden Energiebänder für eine ferromagnetische, selbstkonsistent und relativistisch berechnete Bandstruktur für diese Richtungen in guter Näherung aus der Bandstruktur von /94/ durch starre Verschiebung der Energiebänder nach oben für spin-up- bzw. nach unten für spin-down-Elektronen erhalten werden können. Die Austauschaufspaltung wird dabei zu 0,55eV angenommen /40,95/.
Ein unter diesen Voraussetzungen durchgeführter Auswertungsversuch für die ESP $P(E_F)$ in den beiden Hauptkristallrichtungen Γ-A (<0001>) und Γ-M(<1100>) ist neben der oben erwähnten selbstkonsistenten Rechnung für Γ-K(<2110>) in Tabelle IV.3 aufgeführt:

| Kristallrichtung | Γ-A | Γ-M | Γ-K |
|---|---|---|---|
| $P(E_F)$ (%) | -100 | +68 | -80 |

Tabelle IV.3: ESP-Werte für die Hauptsymmetrierichtungen in Gd, ausgewertet nach Bandstrukturen von Ref. /40,94,95/

Zumindest zwei Hauptsymmetrierichtungen ergeben in Übereinstimmung mit unseren Experimenten ein negatives Vorzeichen (Minoritätselektronenüberschuß).
Die angeführten Bandstrukturrechnungen beziehen sich auf das Volumeninnere von Gd. Wir bemerken, daß nach Rechnungen von Kautz und Schwartz /44/ auf der Basis einer selbstkonsistenten Rechnung (Hohenberg-Kohn-Sham density-functional formalism) die elektronischen Zustände an Gd-Oberflächen mit denen im Volumeninneren nahezu übereinstimmen.

## IV.3.2. Temperaturverhalten der ESP

Der Verlauf der ESP an Gd-Oberflächen als Funktion von der Temperatur weist ein monoton und gleichmäßig fallendes Verhalten über einen weiten Temperaturbereich auf. Die ESP verschwindet dabei etwa bei Temperaturen oberhalb von T = 330 K (siehe Abb. IV.3).
Bislang ist es nicht geklärt, wie dieses allgemeine Temperaturverhalten über einen weiten Temperaturbereich mit den kritischen Eigenschaften der Oberflächenmagnetisierung zusammennängt. Binder und Hohenberg haben dazu gezeigt, daß sich der kritische Exponent $\beta_1$ bei hinreichend großem Abstand von der kritischen Temperatur ändern kann /63/. Es erscheint daher sinnvoll, zunächst das kritische Verhalten der magnetischen Ordnung an Gd-Oberflächen im Bereich um die kritische Temperatur zu untersuchen.
Dazu soll zunächst geprüft werden, ob die gemessenen ESP-Daten mit dem kritischen Verhalten der magnetischen Oberflächenordnung korreliert sind. Diese Prüfung erfolgt durch Anwendung eines Skalierungsansatzes nach Gl. III.41 auf die im angelegten Magnetfeld gemessenen ESP-Daten. Für den Fall, daß die ESP-Daten kritisches Verhalten an Gd-Oberflächen anzeigen, werden wir versuchen, Erkenntnisse über die Art des auftretenden Phasenübergangs und die Größe der dabei zugeordneten Parameter (wie z.B. die kritische Temperatur oder kriktische Exponenten) zu gewinnen. Mit den dort gewonnenen Kenntnissen soll dann die allgemeine Temperaturabhängigkeit diskutiert werden.
Zur deutlichen Unterscheidung verwenden wir, wie in Abschnitt III.6. bereits eingeführt, für die kritische Temperatur des Volumeninneren anstatt des bisher hier benutzten allgemeinen Symbols $T_c$ das Symbol $T_{cb}$ (b für "bulk") und für die kritische Temperatur der Oberfläche das Symbol $T_{cs}$ (s für "surface").

IV.3.2.1. Verhalten der ESP im kritischen Bereich

1. Skalierungsverhalten der ESP

Zur Überprüfung des Skalierungsverhaltens der ESP legen wir Gl. III.41 (Skalierungsverhalten der Oberflächenmagnetisierung $M_s(T,H)$ - siehe Abschnitt III.6.4.) zugrunde ($t = (T - T_{cs})/T_{cs}$) /63/:

$$M_s(t,H)\cdot|t|^{-\beta_1} = f^{\pm}(H\,|t|^{-\Delta}) \qquad \text{(III.4)}$$

$\beta_1$, $\beta$ und $\Delta$ sind hierin kritische Exponenten (siehe Kap. III), $f^+$ und $f^-$ analytische Funktionen, wobei $f^+$ für $T > T_{cs}$ und $f^-$ für $T < T_{cs}$ gilt. Wir wenden Gl. III.41 auf die ESP-Werte $P(T,H)$ für $T > T_{cb}$ an, indem wir $M_s(T,H)$ in Gl. III.40 durch $|P(T,H)|$ ersetzen ($P(T,H)$ ist negativ):

$$|P(t,H)|\cdot|t|^{-\beta_1} = g^{\pm}(H\,|t|^{-\Delta}) \qquad \text{(IV.8)}$$

$g^+$ und $g^-$ sind dabei ebenfalls - im allgemeinen verschiedene - analytische Funktionen für die Temperaturbereiche $T > T_{cs}$ ($g^+$) und $T < T_{cs}$ ($g^-$); $\beta_1$ ist der Exponent für die spontane ESP $P_0(T) = P(T,H=0) \simeq |t|^{\beta_1}$.
Zur Auswertung der ESP-Daten aus dem Temperaturbereich $T > T_{cb}$ (siehe Tab. IV.2) mit Hilfe von Gl. IV.8 wird die Größe $|P(t,H)|\cdot|t|^{-\beta_1}$ graphisch gegen $H\cdot|t|^{-\Delta}$ aufgetragen. Es werden dabei Werte für $T_{cs}$ (das über $t = (T-T_{cs})/T_{cs}$ in die Skalierung eingeht), $\beta_1$ und $\Delta$ gesucht, für die sämtliche Werte $|P(t,H)|\cdot|t|^{-\beta_1}$ für $T > T_{cs}$ bzw. $T < T_{cs}$ auf jeweils einer Kurve, die durch die Skalenfunktionen $g^{\pm}$ gegeben sind, liegen. Da die Skalierungseigenschaften der ESP zunächst nur allgemein geprüft werden sollen, ist die Wahl der Parameter $\beta_1$ und $\Delta$ beliebig. Wir verwenden daher für $\beta_1$ und $\Delta$ verschiedene, nach theoretischen Untersu-

chungen berechnete entsprechende Werte. Die zugrundeliegenden Modelle werden weiter unten aufgeführt und ihre Anwendung auf diese Ergebnisse diskutiert.
Ergebnisse dieser Auswertung sind in den Abbildungen IV.7 - 10 in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Isotherme P(T,H)-Werte sind darin, entsprechend Abb. IV.2, jeweils mit dem gleichen Symbol dargestellt. Gestrichelt mit eingezeichnet sind die sich aus dem Verlauf der P(T,H)-Werte ergebenden Graphen für die Funktionen $g^{\pm}(H \cdot |t|^{-\Delta})$.
Es zeigt sich, daß P(T,H) z.B. für die folgenden Parametersätze Skalierungsverhalten aufweist:

- $T_{cs}$ = 300 K; $\beta_1$ = 0,85; $\Delta$ = 1,75 (Abb. IV.7)
- $T_{cs}$ = 300 K; $\beta_1$ = 0,82; $\Delta$ = 1,56 (Abb. IV.8)
- $T_{cs}$ = 296 K; $\beta_1$ = 0,50; $\Delta$ = 1,50 (Abb. IV.9)
- $T_{cs}$ = 293,5 K; $\beta_1$ = 0,25; $\Delta$ = 1,56 (Abb. IV.10)
- $T_{cs}$ = 291 K; $\beta_1$ = 0,125; $\Delta$ = 1,875 (Abb. IV.11)

Diese Auswertungen lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die ESP an Gd-Oberflächen weist Skalierungsverhalten auf. Dies zeigt deutlich, daß die ESP mit dem kritischen Verhalten von Gd-Oberflächen korreliert ist.

2. Die vorhandenen ESP-Daten lassen keinen eindeutigen Schluß auf einen Parametersatz für $T_{cs}$, $\beta_1$ und $\Delta$ zu.

3. Der Parameter $T_{cs}$ geht im Gegensatz zu $\beta_1$ und $\Delta$ empfindlich in die Auswertung ein. Zum Beispiel wirkt sich eine relative Änderung von $T_{cs}$ um weniger als 0,5 % bereits deutlich erkennbar auf das Skalierungsverhalten der ESP aus, während das Skalierungsverhalten selbst bei einer relativen Änderung der Parameter $\beta_1$ und $\Delta$ um mehr als 10% nur unwesentlich variiert.

Dies soll im folgenden unter Anwendung verschiedener Modelle eingehender analysiert werden.

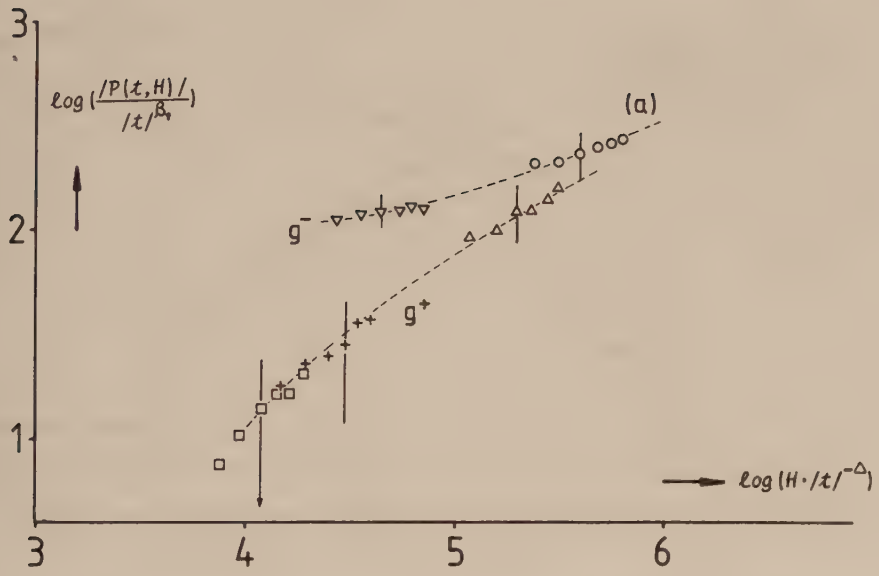


Abb. IV.7: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 300 K, $\beta_1$ = 0,85 und $\Delta$ = 1,75 (Heisenberg-Modell, gew. Phasenübergang (Ph.ü.)); Steigung der Ausgleichskurve bei (a): 0,31 (entspricht $\delta_1$ = 3,22), gefordert ist: $\delta_1$ = 2,06

Die in dieser und in den folgenden Abbildungen verwendeten Symbole entsprechen den in Abb. IV.4; gleiche Symbole beziehen sich auf jeweils isotherme Meßpunkte

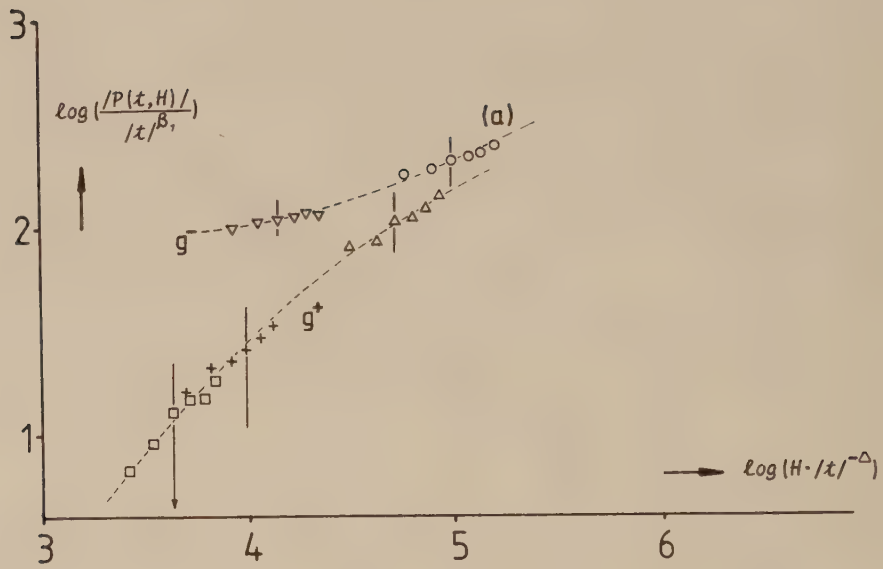


Abb. IV.8: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter
$T_{cs}$ = 300 K, $\beta_1$ = 0,82 und $\Delta$ = 1,56
(Ising-Modell, gew. Ph.ü.);
Steigung der Ausgleichskurve bei (a): 0,34 (entspricht $\delta_1$ = 2,94),
gefordert ist: $\delta_1$ = 1,90

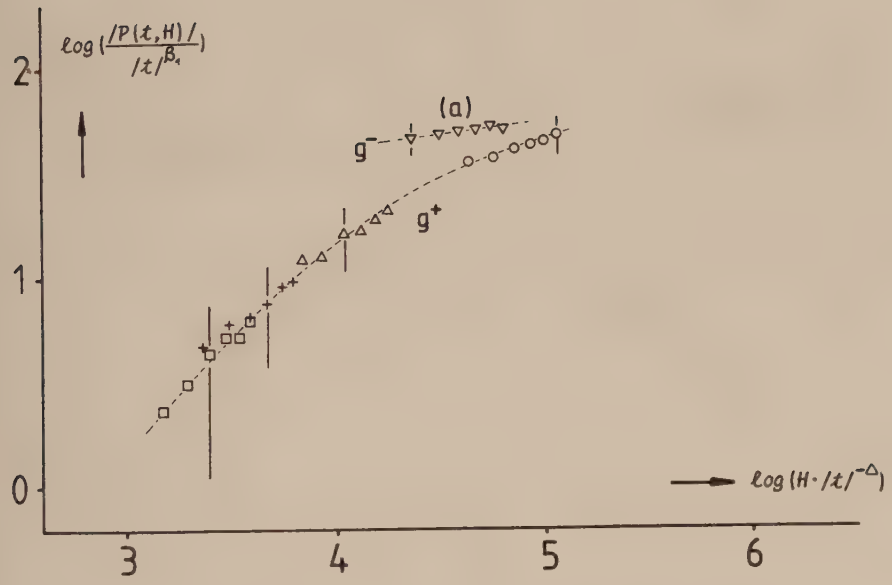


Abb. IV.9: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 296 K, $\beta_1$ = 0,50 und $\Delta$ = 1,50 (Molekularfeld-Modell, Oberfl.-Ph.ü.); Steigung der Ausgleichskurve bei (a): 0,13 (entspricht $\delta_1$ = 7,69), gefordert ist: $\delta_1$ = 1,50

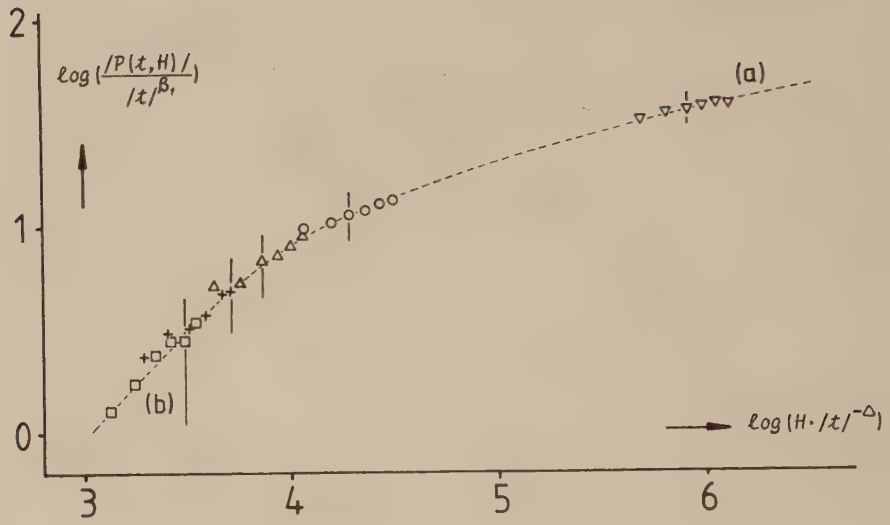


Abb. IV.10: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 0,30 und $\Delta$ = 1,56 (Ising-Modell, Surf.-bulk-Ph.-ü.);
Steigung der Ausgleichskurve bei (a): 0,19 (entspricht $\delta_1$ = 5,20), gefordert ist: $\delta_1$ = 5,20;
Steigung der Ausgleichskurve bei (b): 1,00

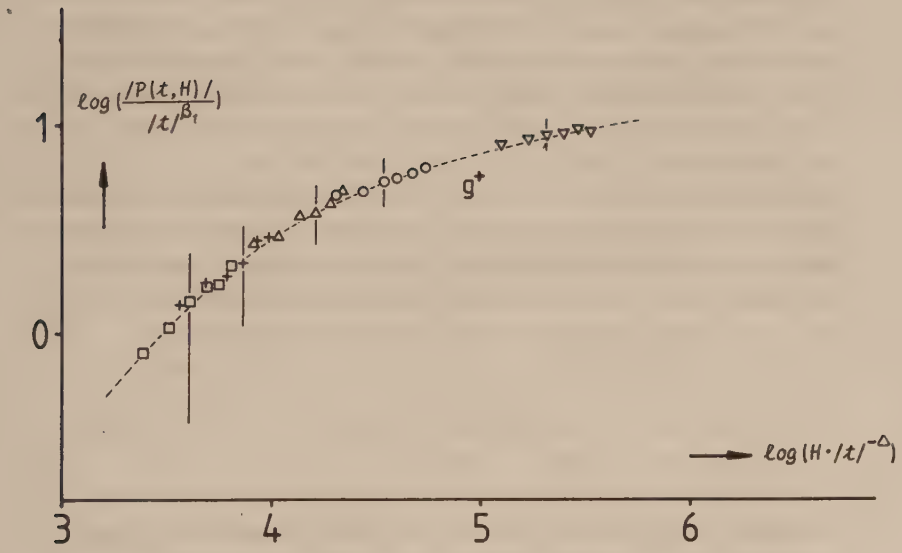


Abb. IV.11: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 291 K, $\beta_1$ = 0,125 und $\Delta$ = 1,875
(2-dim. Ising-Modell, entspr. Oberfl.-Ph.ü.)

## 2. Anwendung von Modellen auf das Skalierungsverhalten der ESP

Die Tatsache, daß die ESP P(T,H) bei Anwendung von Gl. IV.8 Skalierungsverhalten aufweist und damit mit dem kritischen Verhalten von Oberflächen korreliert ist, zeigt, daß zwischen dem Ordnungsparameter an Gd-Oberflächen, der Oberflächenmagnetisierung $M_s(T,H)$ und der ESP, P(T,H), ein Zusammenhang besteht, so daß $P(T,H) = P(M_s(T,H))$. Dies ist ein Argument für die Anwendbarkeit von Modellen für Oberflächenmagnetismus auf die ESP-Daten.
Wie in den Abschnitten II.5.2. und 2.3. erläutert ist, spricht nach Neutronenmessungen an Gd-Einkristallen /39,42/ und Rechnungen für Gd-Oberflächen /44/ nichts dagegen, daß unsere Meßgröße P(T,H) in erster Näherung proportional zu $M_s(T,H)$ ist. Wir setzen daher zunächst in erster Näherung an:

$$P(T,H) \simeq M_s(T,H) \qquad (IV.2)$$

(Mögliche Abweichungen von diesem Proporionalitätszusammenhang und ihre Auswirkungen auf das Skalierungsverhalten werden weiter unten diskutiert.)
Es wird nun damit die Anwendbarkeit verschiedener Modelle für magnetische Phasenübergänge auf die ESP-Messungen geprüft. Dazu werden in der Theorie des Oberflächenmagnetismus vier mögliche magnetische Phasenübergänge an Oberflächen beschrieben (siehe Abschnitt III.6 und /83/). Es sind dies:

a) der gewöhnliche Phasenübergang (bei $T_{cs} = T_{cb}$)
b) der Oberflächenphasenübergang (bei $T_{cs} > T_{cb}$) und
c) der Surface-bulk-Phasenübergang (bei $T_{cs} = T_{cb}$)
d) der außerordentliche Phasenübergang (bei $T_{cb}$).

b) und d) treten dabei an einem System gemeinsam auf.

a) Der gewöhnliche Phasenübergang

Dieser Phasenübergang ist gekennzeichnet durch vergleichsweise hohe Werte für $\beta_1$ (Ising-Modell: $\beta_1$ = 0,82; Heisenberg-Modell: $\beta_1$ = 0,85 /85/; Molekularfeld-Modell: $\beta_1$ = 1,00 - siehe auch Tab. III.2.) Er tritt bei $T_{cb}$ gemeinsam mit dem Volumen-Phasenübergang auf: $T_{cs} = T_{cb}$.
Wir prüfen nun, ob die ESP-Daten im Rahmen eines solchen Phasenübergangs interpretiert werden können, indem wir deren Skalierungsverhalten für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K (= $T_{cb}$) und $0{,}82 \leq \beta_1 \leq 1$ prüfen. $\Delta$ bezieht sich jeweils auf das Volumeninnere, nicht jedoch auf die Art des Oberflächenphasenübergangs. Es ist vom angewendeten Modell abhängig und wird als gegeben angenommen (Molekularfeld-Modell: $\Delta$ = 1,5; 3-dimensionales Ising-Modell: $\Delta$ = 1,56; 3-dimensionales Heisenberg-Modell: $\Delta$ = 1,75 - siehe Tab. III.2).
Das Skalierungsverhalten ist für diese Parameter in Abbildungen IV.12a - c dargestellt. Es ist dabei klar an der gestuften Anordnung isothermer ESP-Werte ersichtlich, daß die ESP-Daten für $T_{cs}$ = 292,5 K für die angewendeten Modelle kein Skalierungsverhalten zeigen. Wir wissen jedoch aus dem vorhergehenden Abschnitt, daß die Meßdaten für die aufgeführten Modelle Skalierungsverhalten bei Werten des Parameters $T_{cs}$ aufweisen, die weit oberhalb von 292,5 K liegen, wie für $T_{cs}$ = 300 K beim Heisenberg- und Ising-Modell
- siehe Abb. IV.7 und 8 . Dies sind Anzeichen dafür, daß sich die ESP-Daten mit Hilfe eines bei $T_{cs}$ = 300 K stattfindenden gewöhnlichen Phasenüberganges beschreiben lassen.
Beim gewöhnlichen Phasenübergang ist allerdings impliziert, daß $T_{cs} = T_{cb}$ ist. Dies würde, angewendet auf die ESP-Daten, voraussetzen, daß die Volumen-Curietemperatur $T_{cb}$ der bei diesen Experimenten verwendeten Proben Werte von 300 K aufweisen müßten. Wie jedoch in situ-Messungen der Volumen-Curietemperatur $T_{cb}$ der verwendeten Proben ergeben, liegt $T_{cb}$ bei $T_{cb}$ = (292,5 $\pm$ 1) K.
Ein weiteres Argument gegen die Existenz eines gewöhnlichen Phasenübergangs läßt sich aus dem Verlauf von der nach den

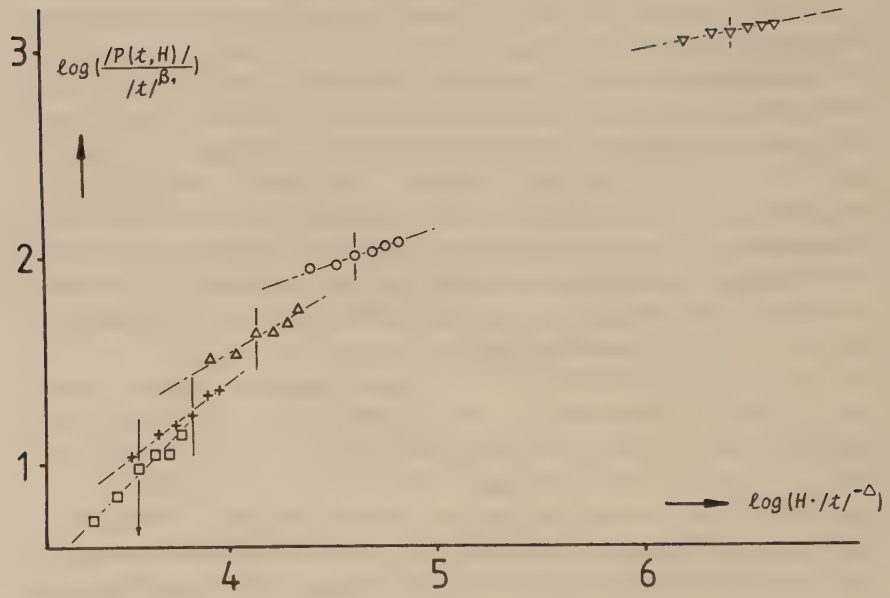


Abb. IV.12a: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 0,85 und $\Delta$ = 1,75 (Heisenberg-Modell, gew. Ph.ü.)

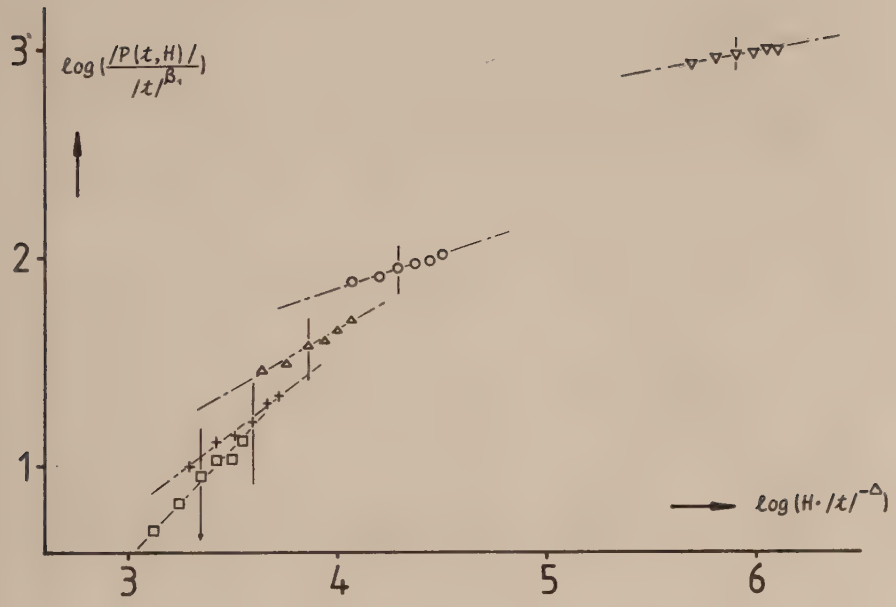


Abb. IV.12b: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 0,82 und $\Delta$ = 1,56 (Ising-Modell, gew. Ph.ü.)

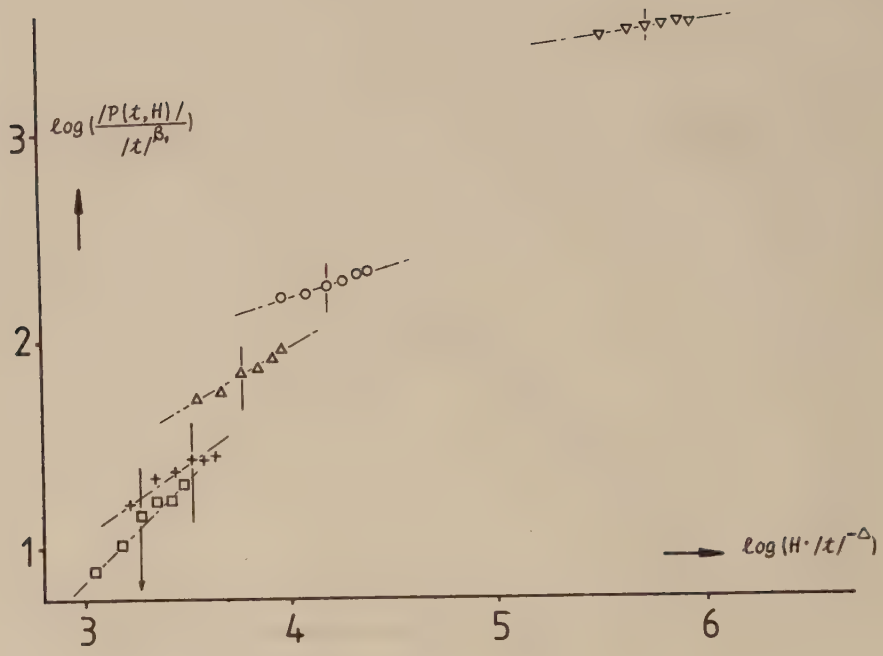


Abb. IV.12c: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 1,00 und $\Delta$ = 1,50 (Molekularfeld-Modell, gew. Ph.ü.)

Meßpunkten eingezeichneten Skalenfunktion $g^-$ für $T < T_{cs}$ entnehmen. Ihre Steigung beträgt zu großen Abszissenwerten hin für das Heisenberg-Modell 0,31 und für das Ising-Modell 0,34 (siehe Abb.IV.7 und 8); sie sollte nach diesen Modellen jedoch 0,49 bzw. 0,52 betragen ($\delta_1$ = 2,06 bzw. $\delta_1$ = 1,90; siehe Tab. III.2).
Dies zeigt, daß diese ESP-Messungen nicht im Rahmen eines gewöhnlichen Phasenüberganges verstanden werden können. Wir wollen daher prüfen, ob sich die ESP-Daten im Rahmen eines Oberflächen- oder eines Surface-bulk-Phasenüberganges interpretieren lassen.

b) Der Oberflächen-Phasenübergang

Diese Art von Phasenübergang bei $T_{cs} > T_{cb}$ ist in den verschiedenen Modellen gekennzeichnet durch vergleichsweise niedrige Werte für $\beta_1$. (Ising-Modell: $\beta_1$ = 0,125 - die Oberfläche verhält sich im Temperaturbereich $T_{cb} < T \leq T_{cs}$ wie ein zweidimensionales Ising-Modell mit $\beta_1$ = 0,125 und $\Delta$ = 1,875; Molekularfeldmodell: $\beta_1$ = 0,50;für das Heisenberg-Modell mit anisotroper Austauschwechselwirkung zwischen Spins in der Oberfläche läßt sich $\beta_1$ = 0,5 auswerten /100/; das Heisenberg-Modell mit isotroper Austauschwechselwirkung zwischen Spins in der Oberfläche zeigt keinen Oberflächen-Phasenübergang /99/ - siehe auch Tab. III.2).
Es wird nun untersucht, ob die ESP-Daten für die o.a. Werte von $\beta_1$ skalieren. Der Parameter $\Delta$ wird, wie im vorhergehenden Abschnitt, als gegeben vorausgesetzt.
Die Ergebnisse sind bereits aus den Abbildungen IV.9 und 11 bekannt. Das Molekularfeld-Modell (Abb. IV.9) zeigt Skalierungsverhalten für $T_{cs}$ = 296 K, während dies für das (zweidimensionale) Ising-Modell (Abb. IV.11) für $T_{cs}$ = 291 K, also unterhalb von $T_{cb}$ = 292,5 K, der Fall ist. Letzteres ist jedoch in Widerspruch mit der Voraussetzung $T_{cs} > T_{cb}$ für einen Oberflächen-Phasenübergang. Somit ist die Vorstellung

eines Oberflächen-Phasenübergangs im Rahmen des Ising-Modells nicht vereinbar mit den experimentellen Ergebnissen.
Die ESP-Daten scheinen sich jedoch unter Annahme eines Oberflächenphasenübergangs auf der Basis eines Molekularfeldansatzes interpretieren zu lassen (siehe Abb. IV.9). Diese Auswertung könnte somit ein Anzeichen sein, daß die Ordnungstemperatur an Gd-Oberflächen $T_{cs}$ höher liegt als die des Volumeninneren, $T_{cb}$.
Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß bei einem Molekularfeldansatz bekanntlich sämtliche Spinfluktuationen, die im Bereich um die kritische Temperatur eine wesentliche Rolle spielen, vernachlässigt werden. Molekularfeldansätze sind daher wenig geeignet zur Beschreibung kritischer Phänomene. Ferner wird hierbei die Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung, die eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen von Oberflächenordnung oberhalb von $T_{cb}$ spielt, vollkommen außer acht gelassen. Aus diesem Grund ist ein allein aus einem Molekularfeldansatz resultierendes $T_{cs}$ oberhalb von $T_{cb}$ nicht als ausreichend anzusehen, um Oberflächenordnung oberhalb von $T_{cb}$ anzuzeigen.
Wir beziehen daher zu einer weiteren Klärung den Verlauf von $g^-$ für $T < T_{cs}$ in der Abbildungen IV.9. mit in die Diskussion ein. Wie in Abschnitt III.1. beschrieben, sollte die Skalenfunktion für $T < T_{cs}$ konvex nach oben gekrümmt sein und für große Abszissenwerte die (für die Skalenfunktionen minimale) Steigung $1/\delta_1$ aufweisen (logarithmische Darstellung). In Abb. IV.9 ist die in die Meßpunkte gelegte Kurve für $g^-$ jedoch im Gegensatz dazu konvex nach unten gekrümmt. Ferner besitzt die Steigung von $g^-$ den Wert 0,16 und ist damit um die Hälfte kleiner als die nach dem Molekularfeld zu erwartende Steigung von 0,33 ($\delta_1 = 3$).
Dies zeigt, daß auch die Anwendung des Molekularfeldmodells gegen die Existenz eines Oberflächenphasenüberganges an Gd-Oberflächen spricht.
Aufgrund der bis hier erzielten Resultate (Nichtanwendbarkeit des Ising- und des Molekularfeld-Modells) erübrigt sich die Prüfung der ESP-Daten hinsichtlich des außerordentlichen Phasenübergangs, da dieser mit dem Oberflächen-Phasenübergang gekoppelt ist.

c) Der Surface-bulk-Phasenübergang

Der Surface-bulk-Phasenübergang tritt im Bereich des multikritischen Punktes im magnetischen Phasendiagramm für Oberflächen auf (siehe Abb. III.6). Die kritische Temperatur der Oberfläche ist dabei gleich $T_{cb}$: $T_{cs} = T_{cb}$. Der Wert für den kritischen Exponenten $\beta_1$ ist dabei vergleichsweise niedrig (Ising-Modell: $0{,}19 \leq \beta_1 \leq 0{,}25$ /87/; Heisenberg-Modell mit Ising-artiger Austauschwechselwirkung in der Oberfläche: $\beta_1 = 0{,}365$ /88/).
Wir wenden einen Skalierungsansatz mit dem Parametersätzen $T_{cs} = 292{,}5$ K; $\beta_1 = 0{,}25$; $\Delta = 1{,}56$ und $T_{cs} = 292{,}5$ K; $\beta_1 = 0{,}365$; $\Delta = 1{,}75$ (für das Ising-Modell bzw. das Heisenberg-Modell mit Ising-artiger Austauschwechselwirkung in der Oberfläche) auf die ESP-Modelle an. Das Ergebnis ist in den Abbildungen IV.13 und 14 dargestellt.
Es ist ersichtlich, daß die ESP-Daten für beide Parametersätze Skalierungsverhalten zeigen. Der Surface-bulk-Phasenübergang ist somit anwendbar zur Interpretation dieser Daten. Ein signifikanter Unterschied zwischen den benutzten Parametersätzen in der Qualität des Skalierungsverhaltens ist allerdings nicht festzustellen.
Ein weiteres Kriterium für die Anwendbarkeit des Surface-Bulk-Phasenüberganges auf die ESP-Daten ist die Form der Skalenfunktionen. Wie in Abschnitt III.1. ausgeführt, sollte die Steigung von $g^+$ und $g^-$ für große Abszissenwerte $H \cdot |t|^{-\Delta}$ gegen den Exponenten für die kritische Isotherme ($T = T_{cs}$), hier $\delta_1$, konvergieren. Ferner sollte - ebenfalls in doppeltlogarithmischer Darstellung - $g^+$ für kleine Abszissenwerte $H \cdot |t|^{-\Delta}$ die Steigung 1 aufweisen (dies gilt innerhalb des kritischen Temperaturbereiches, in dem sich das Verhalten der magnetischen Ordnung durch Potenzgesetze von der Art der Gleichung III.2 - 5 darstellen läßt).
Um zu untersuchen, ob die ESP-Daten diese Eigenschaften aufweisen, wird in den Abb. IV.13 und 14 zum einen eine Ausgleichsgerade in die Meßpunkte für T = 293 K gelegt (diese

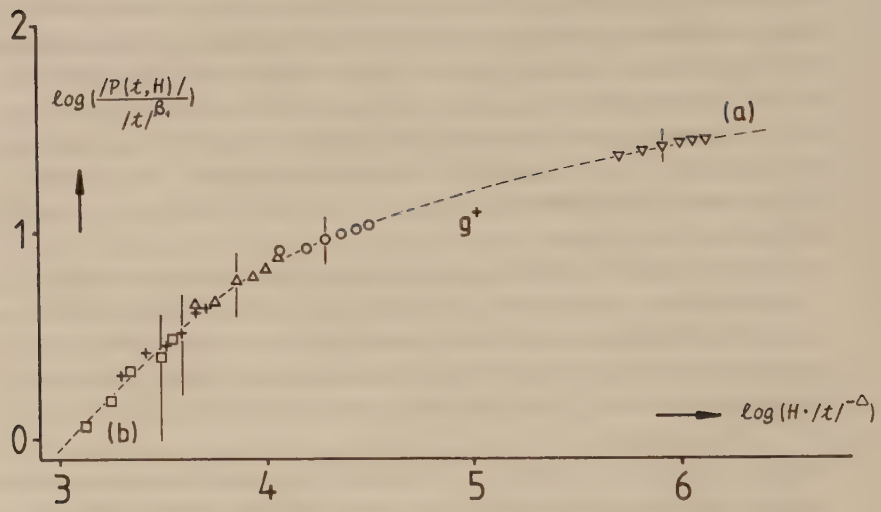


Abb. IV.13: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 0,25 und $\Delta$ = 1,56 (Ising-Modell, Surf.-bulk-Ph.ü.);
Steigung der Ausgleichskurve bei (a): 0,16 (entspricht $\delta_1$ = 6,20), gefordert ist: $\delta_1$ = 6,24;
Steigung der Ausgleichskurve bei (b): 1,00

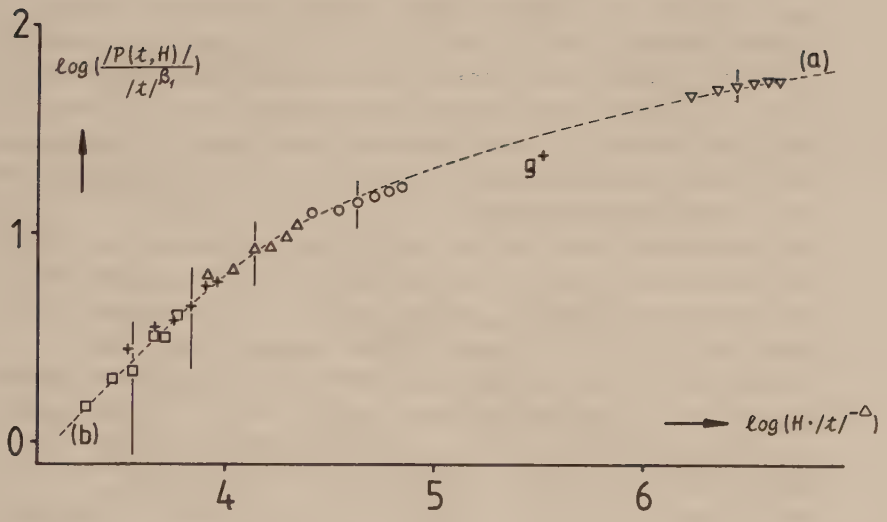


Abb. IV.14: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 0,365 und $\Delta$ = 1,75
(Heisenberg-Modell m. Ising-art. Austauschwechselw. i. d. Oberfl.);
Steigung der Ausgleichskurve bei (a): 0,20 (entspricht $\delta_1$ = 5,00),
gefordert ist: $\delta_1$ = 4,79;
Steigung der Ausgleichskurve bei (b): 1,00

Meßpunkte liegen bei den größten erreichten Abszissenwerten) und zum anderen geprüft, ob sich in die Meßwerte bei kleinen Abszissenwerten eine Ausgleichsgerade mit der Steigung 1 legen läßt. Aus den Abbildungen IV.13 und 14 ist ersichtlich, daß letzteres für beide verwendeten Parametersätze über einen weiten Temperaturereich ($303\ K \leq T \leq 315\ K$, dies entspricht $0{,}036 \leq t \leq 0{,}077$) gut möglich ist. Ob die Meßwerte bei 330 K noch in diesen Bereich mit einzubeziehen sind, ist wegen des für diese niedrigen Werte typischen hohen relativen Meßfehlers (die Werte liegen zwischen 0,1% und 0,6% ESP, Meßfehler: 0,8% ESP) nicht zu entscheiden.
Die Auswertung eines Wertes für $\delta_1$ aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte bei T = 293K ergibt für den Parametersatz mit $\beta_1 = 0{,}25$ und $\Delta = 1{,}56$ (Ising-Modell) einen Wert $\delta_1 = 6{,}2^{+2{,}0}_{-0{,}4}$ und für den Parametersatz mit $\beta_1 = 0{,}365$ und $\Delta = 1{,}75$ (Heisenberg-Modell mit Ising-artigem Austausch in der Oberfläche) einen Wert $\delta_1 = 5{,}0^{+2{,}0}_{-0{,}4}$. Der nach den angwendeten Modellen zu erwartende Wert berechnet sich jeweils aus $\delta_1 = \Delta/\beta_1$ und beträgt im ersteren Fall $\delta_1 = 6{,}24$ und im zweiten Fall $\delta_1 = 4{,}79$. Wir erhalten somit im ersteren Fall nahezu vollständige, im zweiten Fall innerhalb des Auswertefehlers Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Am Surface-bulk-Phasenübergang kann crossover-Verhalten (siehe Abschnitte III.6.2. und 4.) bzw. der Einfluß der benachbarten Phasenübergänge (z.B. gewöhnlicher und Oberflächen-Phasenübergang) einen Einfluß auf das Skalierungsverhalten der ESP ausüben, wenn die Messungen nahe genug an der kritischen Temperatur stattfinden. Crossover-Verhalten läßt sich durch Einführung einer zusätzlichen Variable c in der Skalenfunktion (siehe Gl. III.43) berücksichtigen. Wenn in diesem Fall eine Gesamtheit von ESP-Meßpunkten Skalierungseigenschaften aufweisen, dann liegen sie in einer Ebene in dem von den Variablen $|P(T,H)|\cdot|t|^{-\beta_1}$, $H\cdot|t|^{-\Delta}$ und $c\cdot|t|^{-\varphi}$ ($\varphi$ crossover-Exponent) aufgespannten Raum.

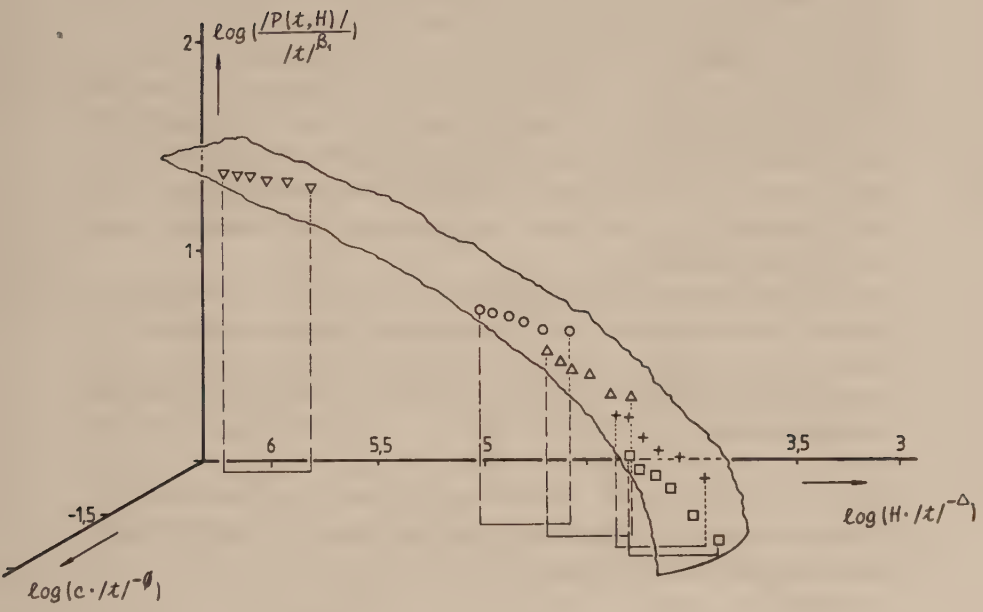


Abb. IV.15: Skalierungsverhalten der ESP für die Parameter $T_{cs}$ = 292,5 K, $\beta_1$ = 0,25, $\Delta$ = 1,56, $\phi$ = 0,68 und c = 0,033 (Ising-Modell, Prüfung auf crossover-Verhalten)

Anzeichen für crossover-Verhalten werden durch eine entsprechende Auftragung der ESP-Meßpunkte geprüft (siehe Abb. IV.15). c wird dabei willkürlich zu 0,0033 gewählt. Diese Auftragung zeigt, daß nichts dagegen spricht, daß die skalierten Meßwerte auf einer Ebene liegen und daß somit die geforderten Skalierungseigenschaften erfüllt sind. Es sei hier allerdings bemerkt, daß die vorhandenen ESP-Werte zu wenig zahlreich sind, um das Ergebis dieser Auftragung als Kriterium für die Skalierungseigenschaften der ESP-Daten auszuweisen (woran auch ein anderer Wert für c als der verwendete wenig ändern dürfte). Hierzu wären wesentlich mehr Daten, vor allem sehr nahe bei $T_{cb}$, und über einen wesentlich größeren Magnetfeldbereich vonnöten.
Zum anderen zeigen die ESP-Daten auch ohne die Einführung der zusätzlichen Variable $c \cdot |t|^{-\emptyset}$ einwandfreie Skalierungseigenschaften (siehe Abb. IV.10, 13 und 14). Es scheint somit, daß crossover-Verhalten bei den vorhandenen ESP-Daten nicht berücksichtigt werden muß.

Nach den beschriebenen Auswertungen können die ESP-Messungen an Gd-Oberflächen somit konsistent im Rahmen eines Surface-bulk-Phasenübergangs interpretiert werden.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

1. Die ESP-Daten von Gd-Oberflächen lassen sich weder im Rahmen eines gewöhnlichen noch in dem eines Oberflächen-Phasenübergangs interpretieren.
2. Eine konsistente Interpretation der ESP-Daten kann jedoch auf der Basis eines Surface-Bulk-Phasenübergangs erfolgen. Dies gilt gleichermaßen für die Anwendung des Ising-Modell mit $\beta_1 = 0{,}25$ und $\Delta = 1{,}56$ sowie für das Heisenberg-Modell mit anisotroper Austauschwechselwirkung in der Oberfläche mit $\beta_1 = 0{,}365$ und $\Delta = 1{,}75$. Die Auswertung des kritischen Exponenten $\delta_1$ ergibt für beide Modelle Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.
   Anzeichen für crossover-Verhalten werden nicht festgestellt.

### IV.3.2.3. Zum Zusammenhang zwischen ESP und Oberflächenmagnetisierung

Der im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Interpretation der ESP-Daten liegt die Annahme zugrunde, daß P(T,H) proportional zur Oberflächenmagnetisierung $M_s(T,H)$ ist. Dafür sprechen, wie in Abschnitt II.5.2. und 3. ausgeführt, experimentelle Ergebnisse und theoretische Überlegungen. Wir wollen jedoch trotzdem überlegen, wie sich das bisherige Verständnis der ESP-Daten ändern würde, wenn ein anderer, z.B. ein Potenzzusammenhang zwischen $M_s(T,H)$ und P(T,H) von der Form

$$P(T,H) \simeq M_s(T,H)^{1/r} \qquad \text{(IV.3)}$$

unterstellt wird. In diesem Fall wäre die skalierte Größe $M_s(T,H)\cdot|t|^{\beta_1}$ von Gl. III.41 nicht, wie in Gl. IV.2 geschehen, durch $|P(T,H)|\cdot|t|^{\beta_1}$, sondern durch $\left[|P(T,H)||t|^{-r\cdot\beta_1}\right]^{1/r}$ zu ersetzen.
Der Exponent 1/r bewirkt dabei in der doppeltlogarithmischen Darstellung lediglich eine Verschiebung der Skalenfunktionen um einen konstanten Faktor (1/r). Dagegen würde der tatsächlich gefundene Exponent für die spontane ESP, nämlich $r\cdot\beta_1$, sich von dem für $M_s(T,H)$ maßgeblichen, $\beta_1$, um den Faktor r unterscheiden. Für r = 1/3 z.B. würde dann einem Exponenten $r\cdot\beta_1$ = 0,28 für die spontane ESP ein Exponent $\beta_1$ = 0,28/r = 0,84 für die spontane Oberflächenmagnetisierung entsprechen. Mit diesem Ansatz ließen sich die ESP-Daten dann jedoch nicht auf der Basis eines Surface-Bulk-Phasenübergangs, sondern im Rahmen eines gewöhnlichen Phasenübergangs interpretieren (Heisenberg-Modell: $\beta_1$ = 0,85).
Es sei bemerkt, daß gegen einen derartigen Potenzzusammenhang zwischen $M_s(T,H)$ und P(T,H) mehrere unabhängige Untersuchungen der magnetischen Struktur durch Neutronenstreuung sprechen (siehe Abschnitt II.5.) Diese Überlegungen sollen jedoch auf

die Notwendigkeit hinweisen, die hier beschriebene Interpretation der ESP-Messungen durch andere Meßmethoden, wie z.B. Photoemissionsspektroskopie /41,101/ zur Untersuchung der ferromagnetischen Austauschaufspaltung und damit des Zusammenhanges zwischen $M_S(T,H)$ und $P(T,H)$, oder auch durch Totalreflexion von Neutronen /102,103/ und Streuung spinpolarisierter langsamer Elektronen (SPLEED) /104/ an Gd-Oberflächen abzusichern.

Hinsichtlich der Untersuchung von magnetischer Oberflächen-Fernordnung oberhalb von $T_c$ sei angemerkt, daß hier das Anlegen eines magnetisierenden Feldes zur Erzwingung der hier fehlenden spontanen magnetischen Ordnung notwendig ist. Zur Prüfung des Skalierungsverhaltens der magnetischen Fernordnung ist zudem auch unterhalb von $T_c$ das Anlegen eines äußeren Feldes vonnöten. Dies kann sowohl bei Photoemissionsspektroskopie (PES) wie auch bei SPLEED Probleme experimenteller Natur aufwerfen, da die z.B. für $T > T_c$ vorhandenen magnetischen Streufelder die Streuung (SPLEED) bzw. die Extraktion von Elektronen (PES) wesentlich beeinflussen können. Dies muß bei der Interpretation derartiger Meßergebnisse berücksichtigt werden.

Hier erweist sich bei Elektroneneinfangspektroskopie die Verwendung von Ionen wegen der im Vergleich zu Elektronen wesentlich geringeren Auswirkungen magnetischer Streufelder als vorteilhaft.

### IV.3.2.4. Kristallgitterinduzierte räumliche Anisotropien der ferromagnetischen Kopplung in der Oberfläche

Bei der bisherigen Diskussion der Meßergebnisse ist vorausgesetzt worden, daß kristallgitterinduzierte räumliche Anisotropien der ferromagnetischen Kopplung in der Oberfläche bei der Interpretation der ESP-Messungen keine Rolle spielen. Derartige Anisotropien führen zu bevorzugten Einstellungsrichtungen (sog. "leichter" Richtungen) der Elektronenspins bezüglich des Kristallgitters und können an Oberflächen z.B. durch eine Änderung der Bindungsorbitale gegenüber dem Volumeninneren entstehen (siehe dazu auch Abschnitt IV.3.3.1.).

Das Vorhandensein derartiger Anisotropien kann sich auf die Interpretation des Skalierungsverhaltens der ESP-Messungen auswirken, da hierbei das effektiv auf die magnetischen Momente einwirkende Magnetfeld wesentlich ist. Wenn z.B. die bevorzugte Einstellrichtung der Elektronenspins an Gd-Oberflächen einen Winkel $\gamma \neq 0$ mit dem angelegten Feld H (H ist parallel zur Oberfläche) einschließt, dann beträgt für kleine Felder H das effektiv auf die Spins wirkende Feld $H' = H \cdot \cos \gamma$. Erst bei hinreichend hohen Feldern ist eine Orientierung der magnetischen Momente parallel zu H zu erwarten ($\gamma \rightarrow 0$), womit $H' \rightarrow H$ geht.
Daraus ist ersichtlich, daß die Existenz bevorzugter Einstellungsrichtungen die Interpretation der ESP-Messungen beeinflussen kann.

Bisher liegen keine Erkenntnisse über die Existenz bevorzugter Einstellrichtungen der magnetischen Momente an Gd-Oberflächen vor. Es ist auch nicht bekannt, ob die bei diesen Experimenten angelegten Felder ($\leq$ 64 kA/m) hinreichend groß sind, um die Spins in der Oberfläche vollständig in Richtung des Feldes H auszurichten. Daher ist die Interpretation des kritischen Verhaltens der ESP an Gd-Oberflächen, bei der vorausgesetzt worden ist, daß die Spins in der Oberfläche in Richtung des Feldes H ausgerichtet sind ($\gamma = 0$), bis zum Erhalt genauer Informationen über das Vorhandensein derartiger Anisotropien als vorläufig zu betrachten.

IV.3.2.2. Übriges Temperaturverhalten der ESP

Der mit fallender Temperatur T gleichmäßig steigende Betrag der ESP (siehe Abb. IV.3) spiegelt die hierbei zunehmende ferromagnetische Fernordnung an Gd-oberflächen wieder. Ein Sättigungswert $P_{sätt} = P(T=0,H=0)$ für die ESP (bei T = 0 K) läßt sich abschätzen durch lineare Extrapolation des Verlaufs der ESP-Werte in Abb. IV.3 nach T = 0 K als Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der Ordinate. (Bei tiefen Temperaturen hängt die magnetische Ordnung in einer Weiß'schen Domäne nurmehr unwesentlich vom angelegten Feld H ab, daher $P_{sätt} = P(0,H) = P(0,0)$ /105/.) Wir erhalten $P_{sätt} = -87\%$. Im Allgemeinen wird jedoch für tiefe Temperaturen eine Abschwächung des Anstiegs der magnetischen Ordnung an Oberflächen angenommen /106,107/. Der Wert -87% ist daher als Maximalwert für $P_{sätt}$ zu betrachten. Der tatsächliche Wert könnte im Bereich zwischen $-87\% \leq P_{sätt} \leq -42\%$, dem Wert bei T = 160 K liegen. (Es sei bemerkt, daß $P_{sätt}$ von Art und Struktur der elektronischen Zustandsdichten bei T = 0 K abhängt und im Allgemeinen weniger als $\pm 100\%$ beträgt).

Zur Zeit liegen noch keine Rechnungen vor, wie sich die magnetische Ordnung an Gd-Oberflächen beim Vorliegen eines Surface-bulk-Phasenüberganges bei Tcb für Temperaturen außerhalb des kritischen Bereiches verhält. Theoretische Untersuchungen dieser Art, in Verbindung mit der genauen experimentellen Erforschung der Struktur von Gd-Oberflächen (z.B. in Hinblick auf Oberflächenrekonstruktion, d.i. eine Änderung der Oberflächenkristallsymmetrie gegenüber dem Volumeninneren parallel zur ersten Atomlage), sowie des Einflusses der bei Temperaturen $T < 160$ K einsetzenden komplexen magnetischen Volumenordnung (siehe Ref. 97 und 98) auf die Oberfläche (z.B. durch Beugung langsamer Elektronen - LEED) wären zum weiterührenden Verständnis der vorliegenden ESP-Daten sehr hilfreich.

### IV.3.3. Überlegungen zur Stärke und zur Symmetrie der ferromagnetischen Kopplung an Gd-Oberflächen.

Es ist in Abschnitt IV.3.2. erläutert worden, daß verschiedene Anzeichen darfür sprechen, daß sich das kritische Verhalten der magnetischen Ordnung an Gd-Oberflächen im Rahmen eines Surface-bulk-Phasenüberganges verstehen läßt. Dabei wurden die Eigenschaften der ferromagnetischen Wechselwirkung - letztlich entscheidend für das kritische Verhalten der magnetischen Ordnung- zunächst außer Acht gelassen.
Nun geht aus Abschnitt III.6.3. hervor, daß eine räumliche Anisotropie der Wechselwirkung sowohl zur Ausbildung von Oberflächenordnung oberhalb der Volumencurietemperatur als auch für die Existenz eines multikritischen Punktes eine notwendige Bedingung ist. Wie nämlich von Mermin und Wagner /99/ für ein unendlich ausgedehntes, zweidimensionales Heisenberg-Modell gezeigt worden ist, wird spontane magnetische Ordnung in zwei Dimensionen bei endlichen Temperaturen durch eine isotrope Austauschwechselwirkung nicht stabilisiert. Eine weitere notwendige Bedingung für das Auftreten eines Surface-bulk-Phasenüberganges ist die Verstärkung der ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen Oberflächenatomen gegenüber solchen im Volumeninneren (siehe Abschnitt III.6.2.).

Es sollen daher im Folgenden Möglichkeiten erörtert und zur Diskussion gestellt werden, wie an Oberflächen von Gd - das in bezug auf die Volumeneigenschaften des massiven Materials im Bereich um die Curietemperatur als nahezu idealer Heisenberg-Ferromagnet mit isotroper ferromagnetischer Wechselwirkung betrachtet wird /90/ - eine anisotrope und verstärkte ferromagnetische Wechselwirkung erzeugen können.

### IV.3.3.1. Symmetrie der ferromagnetischen Kopplung an Gd-Oberflächen

Wie läßt sich die Ausbildung einer räumlich anisotropen ferromagnetischen Kopplung an einer Festkörperoberfläche verstehen?
Nach Untersuchungen von Peschel und Fulde sowie von Levy und Diep-The-Hung /108,109/ können sich die elektronischen Zustandsdichten durch das Fehlen von Nächste-Nachbar-Atomen an Oberflächen (Bruch der Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche) sowohl räumlich als auch energetisch stark ändern, was nach Rechnungen von Laks und Cabrera /110/ auch bei den Seltenen Erden stark ausgeprägt ist. Dies kann sich durch das Entstehen von sogenannten "leichten" Richtungen (senkrecht und parallel zur Oberfläche) äußern, in die sich die magnetischen Momente bevorzugt einstellen. Eine Änderung der Bindungsorbitale durch fehlende Nachbarn begünstigt nach Peschel und Fulde /108/ die Ausbildung von "leichten" Richtungen.
Der Bruch der Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche und die damit verbundenen Änderungen in der elektronischen Zustandsdichte können somit dazu führen, daß die Austauschwechselwirkung an Oberflächen eine gegenüber dem Volumeninneren geänderte räumliche Symmetrie aufweist /110/. Dies würde z.B. für Gd bedeuten, daß die Austauschwechselwirkung beim Übergang zur Oberfläche selbst ohne Annahme einer Gitterrekonstruktion in der obersten Atomlage räumlich anisotrop sein kann. Nach den Untersuchungen von Laks et al. /110/ sollte dieser Effekt durch eine Oberflächen-Gitterrekonstruktion (Änderung der Gittertranslationssymmetrie in der obersten Atomlage parallel zur Oberfläche) noch verstärkt werden.

Das Entstenen einer räumlich anisotropen Austauschwechselwirkung an Oberflächen kann somit verstanden werden als Folge einer Änderung der Kristallgittersymmetrie beim Übergang vom Volumeninneren zur Oberfläche. Zur Zeit liegen noch keine detaillierten Rechnungen zum Verhalten der Austauschwechselwirkung an Gd-Oberflächen vor. Zum genaueren Verständnis dieser Experimente wären theoretische Untersuchungen hierzu äußerst hilfreich.

### IV.3.3.2. Stärke der ferromagnetischen Kopplung an Gd-Oberflächen

Welchen Einfluß übt eine Oberflächen-Gitterrekonstruktion (wie z.B. die Änderung der Gitterkonstante parallel zur Oberfläche) auf die Stärke der ferromagnetischen Kopplung zwischen Oberflächenatomen aus? Nach Rechnungen von Laks und Cabrera /110/ kann dies die Kopplungsstärke stark verändern. Bisher liegen dazu allerdings noch keine entsprechenden Rechnungen für Gd-Oberflächen vor. Wir untersuchen daher den Einfluß von Oberflächen-Gitterrekonstruktion anhand des im Rahmen der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida(RKKY)-Theorie /38/ für das Volumeninnere von Seltene-Erd-Ferromagnetika angenommenen langreichweitigen und räumlich oszillierenden Austauschintegrals J(R) (siehe auch Abschnitt IV.1.). Mit $R = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ als Abstand zweier beliebiger Atome i und j mit den Ortsvektoren $\vec{R}_i$ und $\vec{R}_j$ besitzt J(R) die Form:

$$J(R) = \frac{C}{R^4}\left[\sin(2k_F R) - (2k_F R)\cos(2k_F R)\right] \qquad \text{(IV.3.)}$$

$k_F$ ist dabei der Wellenvektor für Elektronen mit Fermienergie und C eine materialabhängige Konstante. J(R) ist für Gd als Funktion von R in Abb. IV.16 dargestellt. Aus Ref. 111 wird dabei für $k_F$ ein Wert von $k_F = 1{,}40.10^{-10}$/m entnommen.
Die Wirkung der RKKY-Kopplung ist so, daß die Spins zweier Atome i und j die Tendenz besitzen, sich für $J(R) > 0$ parallel, für $J(R) < 0$ dagegen antiparallel zueinander einzustellen. Die gesamte, auf ein Atom wirkende ferromagnetische Kopplung resultiert dabei aus der Überlagerung der Kopplungen mit seinen atomaren Nachbarn.

Im folgenden legen wir die (0001)-Oberfläche von Gd (sie entspricht der Basisfläche der hexagonal dichtest gepackten

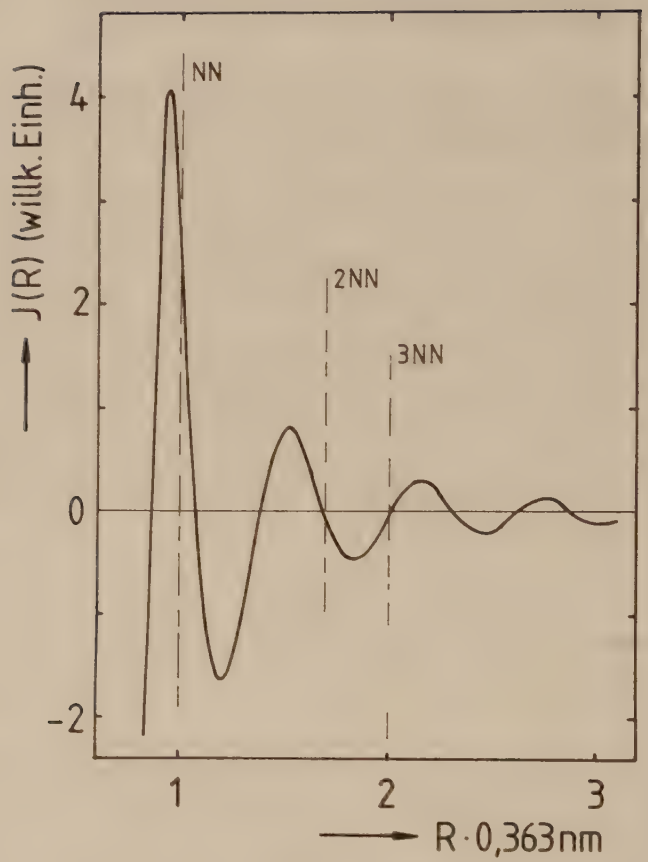


Abb. IV.16: RKKY-Austauschintegral nach Gl. IV.3 für $k_F = 1{,}40.10^{-10}\ m^{-1}$ als Funktion des Abstandes von einem beliebigen Atom; NN: nächster Nachbar; 2NN: zweitnächster Nachbar; 3NN: drittnächster Nachbar

Gitterstruktur - siehe Abb. IV.17) mit der Gitterkonstante $a_0$ = 0,363 nm zugrunde und ermitteln die Stärke des Austauschintegrals $J_g(a_0)$ zwischen einem beliebigen Atom i in der Oberfläche und seinen jeweils sechs Nächste-Nachbar(NN)-, Zweit-NN- und Dritt-NN-Atomen. Der Beitrag der Zweit-NN und Dritt-NN wird wegen der langen Reichweite von J(R) (siehe Abb. IV. 16) mit in die Berechnung einbezogen. $J_g(a_0)$ berechnet sich dann aus der Summe der Beiträge der berücksichtigten Nachbarn.
Ein NN von Atom i ist $R = a_0$ entfernt, die Zweit-NN und Dritt-NN weisen einen Abstand von $R = a_0\sqrt{3}$ bzw. $R = 2a_0$ auf. Damit wird $J_g(a_0)$:

$$J_g(a_0) = 6\cdot[J(a_0) + J(a_0\sqrt{3}) + J(2a_0)] \qquad (IV.4)$$

Bei einer Änderung der Gitterkonstante $a_0$ um $\Delta a_0$ ($a_0 \rightarrow a_0 + \Delta a_0$) berechnet sich $J_g$ wie folgt:

$$J_g(a_0+\Delta a_0) = 6\cdot[J(a_0+\Delta a_0) + J((a_0+\Delta a_0)\sqrt{3}) + J(2\,(a_0+\Delta a_0)] \qquad (IV.5)$$

Hierbei wird angenommen, daß sich die Form von J(R) bei einer geringfügigen Variation von $a_0$ in erster Näherung nicht ändert.
Das Verhältnis $J_g(a_0+\Delta a_0)/J_g(a_0)$ ist ein Maß für die Änderung der ferromagnetischen Wechselwirkung infolge einer Gitterrekonstruktion. Es ist in Abb. IV.18 als Funktion von der auf $a_0$ normierten Änderung der Gitterkonstante, $\Delta a_0/a_0$ aufgetragen. Man ersieht daraus, daß z.B. eine gleichmäßige Gitterkontraktion $\Delta a_0/a_0 = -0{,}02$ eine Erhöhung von $J_g$ um einen Faktor 1,5 gegenüber dem ursprünglichen Wert liefert.
Wir wollen nun aus Abb. IV.18 abschätzen, wie groß eine Gitterkontraktion in der Oberfläche sein müßte, um unter Zugrun-

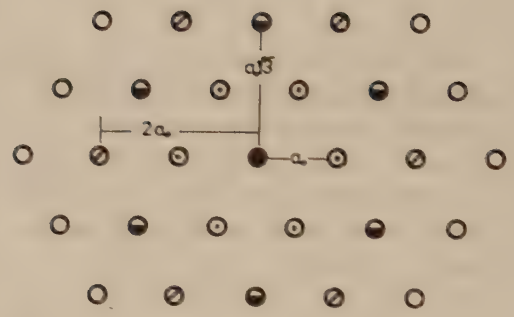


Abb. IV.17: Gitterstruktur einer (0001)-Ebene eines hexagonalen Kristalls; Darstellung der Abstandsverhältnisse zu den NN (⊙), den 2NN (◒) und den 3NN (⊘)

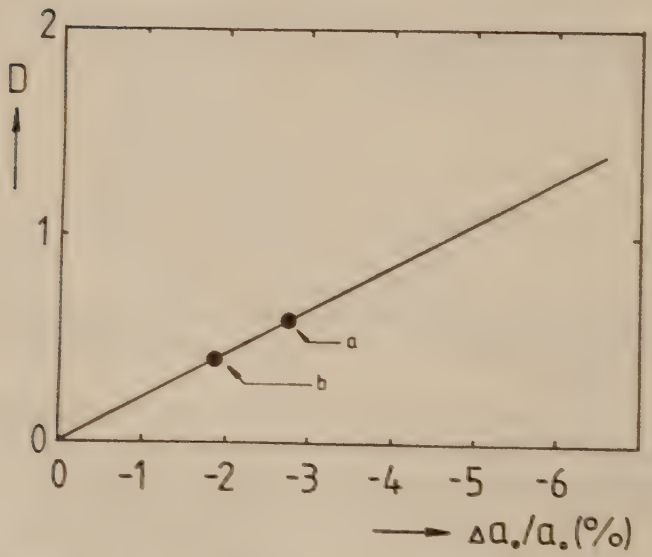


Abb. IV.18: Austauschparameter $D = 1 + Js/Jb$ an Gd-Oberflächen in Abhängigkeit von einer gleichmäßigen Gitterkontraktion $-(\Delta a_0/a_0)$ parallel zur Oberflächen $a_0 = 0{,}363$ nm (Gitterkonstante von Gd in der hexagonalen Basisebene)

(a): $D = D_c$ für das Ising-Modell

(o): $D = D_c^{\perp}$ für das Heisenberg-Modell mit uniaxial anisotroper Austauschwechselw. in der Oberfläche (nach /100/)

delegung verschiedener Modelle die für einen Surface-Bulk-Phasenübergang notwendige Stärke des Austauschintegrals zu erreichen. Beim Vergleich mit entsprechenden Modellen entsprechen die Größen $J_g(a_o+\Delta a_o)$ und $J_g(a_o)$ den bereits eingeführten Austauschintegralen $J_s$ bzw. $J_b$ zwischen Atomen in der obersten Atomlage bzw. dem Volumeninneren. (Es sei erinnert, daß sich das Verhältnis $J_s/J_b$ durch den Austauschparameter D ausdrücken läßt: $D = (J_s/J_b - 1)$ - siehe Abschnitt III.6.. Der trikritische Punkt C im Phasendiagramm von Abb. III.6, bei dem das kritische Verhalten der magnetischen Ordnung durch den Surface-bulk-Phasenübergang bestimmt ist, wird bei $D = D_c$ erreicht.)
Für das Ising-Modell wird der kritische Wert des Austauschparameters mit $D_c = 0,6$ angegeben /63/, d.h. der multikritiscne Punkt C in Abb. III.6 wird in diesem Modell für $D = D_c = 0,6$ erreicht. Das entspricht einer Erhöhung des Oberflächenaustauschintegrals $J_s$ um einen Faktor 1,6 gegenüber dem Volumenaustauschintegral $J_b$ (siehe Gl. III.32). Aus Abb. IV.18 läßt sich entnehmen, daß dazu eine Gitterkontraktion von $-\Delta a_o/a_o = 0,027$ notwendig ist.
Für das Heisenberg-Modell mit uniaxial anisotroper Austauschwechselwirkung in der Oberfläche in der von Selzer und Maijlis behandelten Form /100/ (siehe Abschnitt III.6.3.) läßt sich für $D_c$ ein Wert von $D_c = 0,42$ auswerten. Die hierfür erforderliche Gitterkonraktion beträgt nach Abb. IV.18 $\Delta a_o/a_o = -0,019$.
Zum Heisenberg-Modell mit Ising-artigem Austausch in der Oberfläche liegt kein Wert für $D_c$ vor. Eine Übersicht über diese Ergebnisse ist in Tabelle IV.4 gegeben.

Es sei hier bemerkt, daß diese erste Abschätzung der Stärke von J(R) auf einer gleichmäßigen Gitterkontraktion basiert. Inweiweit bei Annahme einer Gitterrekonstruktion parallel zur Oberfläche eine gleichmäßige Gitterkontraktion realistisch ist, oder ob hierzu eine komplexere Struktur zugrundzulegen ist, ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht zu beantwor-

ten. Hierzu wären entsprechende experimentelle Untersuchungen an Gd-Einkristalloberflächen hilfreich. Es läßt sich jedoch anhand des langreichweitigen Austauschintegrale J(R) zumindest qualitativ zeigen, daß bereits kleine Abstandsänderungen parallel zur obersten Atomlage den Austausch drastisch erhöhen können.
Abschließend sei noch bemerkt, daß Gitterkontraktion an Oberflächen bereits beobachtet worden sind. Ein Beispiel hierfür sind W(100)- und Mo(100)-Oberflächen, die eine Gitterkontraktion von etwa 10% Prozent senkrecht zur Oberffläche aufweisen /112,113,114/. Weiterhin wurden bei zahlreichen Halbleiter- und Metall-Einkristalloberflächen Gitterrekonstruktion parallel zur obersten Atomlage festgestellt (ein Überblick darüber ist in Ref. 115 gegeben). Als Ursachen für derartige Gitterrekonstruktionen werden Instabilitäten in der Fermioberfläche und die Ausbildung von Ladungsdichtewellen an diesen Oberflächen vermutet /116/.

| Modell | Ising-M. | Heisenberg-M.[a] | Heisenberg-M.[b] |
|---|---|---|---|
| $\Delta a_o/a_o(D_c)$ | -0,027 | -0,019 | - |

Tabelle IV.4: Nach den obigen Rechnungen erforderliche gleichmäßige Gitterkontraktion $\Delta a_o/a_o(D_c)$ zur Erzielung des kritischen Austauschparameters Dc für die Austauschwechselwirkung an Gd-Oberflächen; [a] Heisenberg-Modell mit uniaxial anisotroper Austauschwechselwirkung in der Oberfläche /100/; für das [b] Heisenberg-Modell mit Ising-artiger Austauschwechselwirkung in der Oberfläche liegt kein Wert für $D_c$ vor

## IV.4. Vorschläge für weiterführende Untersuchungen

Wir haben gesehen, daß sich das kritische Temperaturverhalten der ESP an Gd-Oberflächen im Rahmen eines Surface-bulk-Phasenüberganges interpretieren läßt. Diese Experimente, die erstmalig Hinweise auf nicht gewöhnliches Verhalten der ferromagnetischen Ordnung an Gd-Oberflächen aufzeigen, eröffnen ein weites Gebiet interessanter Fragen.
Eine wesentliche Frage betrifft die Möglichkeiten des Entstehens einer räumlich anisotropen, gegenüber der des Volumeninneren verstärkten Austauschwechselwirkung zwischen Atomen in der Oberfläche. Eine Möglichkeit, nämlich eine derartige Austauschwechselwirkung auf eine Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen, wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt zur Diskussion gestellt. Da hierbei unter Umständen die Bindungsorbitale der Oberflächenatome gegenüber denen des Volumeninneren modifiziert werden, könnte eine Untersuchung der elektronischen Struktur der Oberfläche mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis dieser Problematik liefern (siehe z.B. /117/).
Ein weiterer Zugang dazu bietet sich durch Untersuchung der ESP an Gd-Einkristalloberflächen mit unterschiedlichen Richtungen des magnetisierenden Feldes an. (Anmerkung: wie die Untersuchung der ESP and Ni-Einkristalloberflächen zeigt, erleichtern die an Einkristalloberflächen gewonnenen Resultate die Interpretation der Meßergebnisse wesentlich /7/.) Hierbei sollten sich Erkenntnisse über das eventuelle Vorhandensein von Anisotropien in der räumlichen Winkelverteilung der Spins bzw. über das Vorhandensein sogenannter "leichter" Richtungen, in denen sich die magnetischen Momente der Oberflächenatome bevorzugt einstellen, gewinnen lassen, was wiederum Rückschlüsse auf die Symmetrie der ferromagnetischen Wechselwirkung zuließe.
Hierzu müßten allerdings neue Wege zur technisch äußerst schwierigen Präparation von atomar ebenen und reinen Gd-Einkristalloberflächen erforscht werden (siehe dazu auch Ab-

schnitt II.2.3.). Erkenntnisse über die erfolgreiche Präparation massiver Gd-Einkristalle mit Oberflächen von der hier geforderten Qualität liegen in der Literatur bisher nicht vor. Aufgrund der bei diesen Experimenten gewonnenen Erfahrungen wird jedoch vorgeschlagen, die Möglichkeit der Herstellung derartiger Proben durch epitaktisches Aufdampfen unter UHV-Bedingungen auf einkristalline Substrate mit vergleichbarer Gitterstruktur zu untersuchen.
Durch Messung der ESP an verschiedenen Einkristalloberflächen könnte dann untersucht werden, wie sich die magnetische Ordnung in Abhängigkeit von der Kristallstruktur verhält. Dies könnte weitere Rückschlüsse auf die Abhängigkeit der ferromagnetischen Wechselwirkung des RKKY-Typs von der Oberflächengitterstruktur gestatten. Die jeweilige Gitterstruktur der verwendeten Einkristalloberflächen sollte dazu mit Hilfe von Elektronenbeugung (LEED) studiert werden.
Im Hinblick auf die Messung der ESP mit Einelektroneneinfang hat die Auswertung der bisherigen Ergebnisse gezeigt, daß angestrebt werden sollte, den Temperaturbereich um und möglichst nahe an $T_c$ zu untersuchen und das angelegte Feld über einen wesentlich weiteren Bereich nach unten zu variieren. Dies sollte zum einen Informationen über mögliches crossover-Verhalten nahe Tc und zum anderen eine tiefergehende Erkenntnis über das kritische Verhalten der ESP gewinnen lassen. Auf die Möglichkeit, die magnetische Ordnung an Gd-Oberflächen zusätzlich mit Hilfe von Beugung spinpolarisierter langsamer Elektronnen (SPLEED) /118/), Totalreflexion von langsamen Neutronen /102,103/ oder Photoemissionsspektroskopie /119/ zu untersuchen, sei hingewiesen. Mit SPLEED könnte dabei durch die Bestimmung der spontanen magnetischen Ordnung eine wertvolle Ergänzung der hier beschriebenen Ergebnisse erfolgen.

## IV.5. Untersuchung der ESP an Gd-Oberflächen mit anderen Meßmethoden

Gd-Oberflächen sind bereits mit mehreren ESP-Meßmethoden wie Magnetooptischer Kerr-Effekt (MOKE), Photoemissionsspektroskopie (PES), Spin-tunneling (ST) und Feldemission (FE) untersucht worden. Die hierbei erzielten Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) MOKE-Messungen ergeben eine negative ESP bei 105 K. MOKE erfaßt die Drehung der Polarisationsebene von reflektiertem polarisierten Licht und ist mit der Magnetisierung im Eindringbereich des verwendeten Lichts an der Oberfläche korreliert /17/.

b) Mit PES konnte eine ESP von +5,4% festgestellt werden /119/ . Neueste Messungen ergeben sehr hohe Polarisationswerte /120/. Die untersuchten Photoelektronen stammen bei PES etwa aus den fünf obersten Atomlagen, wobei der Energiebereich, in dem die Anfangszustände der emittierten Elektronen liegen, sich durch Änderung der eingestrahlten Lichtwellenlänge beeinflussen läßt.

c) Bei ST werden die spinabhängigen Elektronentunnelströme zwischen magnetischen Materialien und supraleitenden Al-Filmen gemessen /121/. Dabei wird bei Gd eine ESP von +4,3% festgestellt.

d) FE ist die ESP temperaturabhängig gemessen worden /122/. Die ESP(T)-Kurve folgt bis zur Curietemperatur qualitativ der Volumenmagnetisierung und mündet bei $T = T_C = 293$ K in den Wert Null. Die erzielten Maximalwert für die ESP liegen bei +53%. Sowohl das beobachtete Temperaturverhalten als auch das ESP-Vorzeichen stehen in Widerspruch zu unseren Experimenten.

# V. Magnetische Ordnung an (100) c(2x2)-Oberflächen von antiferromagnetischen Chrom-Einkristallen - Ergebnisse und Diskussion

## V.1. Einführung

Das in jüngerer Zeit häufig diskutierte Problem, ob (100)-Einkristall-Oberflächen von Chrom (Cr) ferromagnetisch sind, hat dieses Material zu einem interessanten Kandidaten für experimentelle und theoretische Untersuchungen werden lassen.
Cr ist ein kubisch raumzentriertes (k.r.z.) 3d-Übergangsmetall. Es ordnet antiferromagnetisch unterhalb einer Néeltemperatur $T_N$ = 310,5 K /123/, wobei die Spindichteverteilung parallel zur (100)-Richtung sinusförmig oszilliert. Der Abstand der beiden ferromagnetischen, gegeneinander antiparallel ausgerichteten Untergitter ist mit $0{,}475a_o$ inkommensurabel mit der Gitterkonstante $a_o$ = 0,288 nm von Cr. Die parallel zu den Spinuntergittern liegenden (100)-Kristallebenen im Volumeninneren von Cr-Kristallen besitzen somit eine nicht kompensierte Spinstruktur.

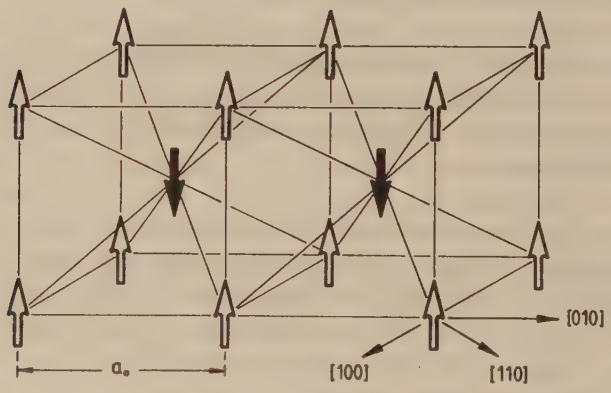


*Abb. V.1: Spingitterstruktur von antiferromagnetischem Cr; $a_o$ = 0,288 nm ist die Gitterkonstante des kubisch-raumzentrierten Kristallgitters*

Welche Mechanismen können nun bei Cr zu ferromagnetischer Fernordnung an (100)-Einkristalloberflächen führen? Eine Möglichkeit besteht darin, daß sich die in den (100)-Kristallebenen jeweils vorhandene, unkompensierte Spinstruktur bis zu der (100)-Oberfläche fortsetzt. In diesem Fall ist an Cr(100)-Oberflächen eine durch die magnetische Ordnung des Volumens induzierte nichtverschwindende ESP zu erwarten. Eine andere Möglichkeit ist durch die Eigenschaften von Cr(100)-Oberflächen selbst gegeben: sie weisen eine geringe Atomflächendichte auf. Ein Atom in einer (100)-Oberfläche von k.r.z. Cr besitzt z.B. lediglich vier nächste Nachbarn gegenüber acht für ein Atom im Volumeninneren. Diese vergleichsweise große Störung führt nach Rechnungen von Allan /124/ bei Cr zu Änderungen der elektronischen Zustandsdichte bei der Fermienergie, was wiederum ferromagnetische Fernordnung an Cr(100)-Oberflächen stabilisieren kann. Dies sollte zu einer makroskopischen ESP führen.
Wir prüfen dies mit Hilfe von ESP-Messungen an Cr(100)-Oberflächen mit Elektroneneinfang. Diese Experimente erscheinen auch noch in der Hinsicht bedeutungsvoll, als sie an rekonstruierten Cr(100)-Oberflächen ausgeführt werden (c2x2-Überstruktur). Diese Art der Oberflächengitterrekonstruktion ist an Cr(100)-Oberflächen bereits von anderen Autoren beobachtet worden /118/. Der Einfluß von Oberflächen-Gitterrekonstruktion auf die ferromagnetische Ordnung an Oberflächen ist bisher noch wenig untersucht worden. Die vorliegenden Ergebnisse können daher wertvolle Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen liefern.

## V.2. Meßergebnisse

Die ESP-Messungen sind an Cr(100) c(2x2)-Oberflächen erfolgt. Die Einkristallinität und die Reinheit der Oberflächen sind laufend während der Messungen kontrolliert worden. Die Verunreinigung der Oberflächen betrug dabei immer weniger als 0,02 Monolagen C und O.

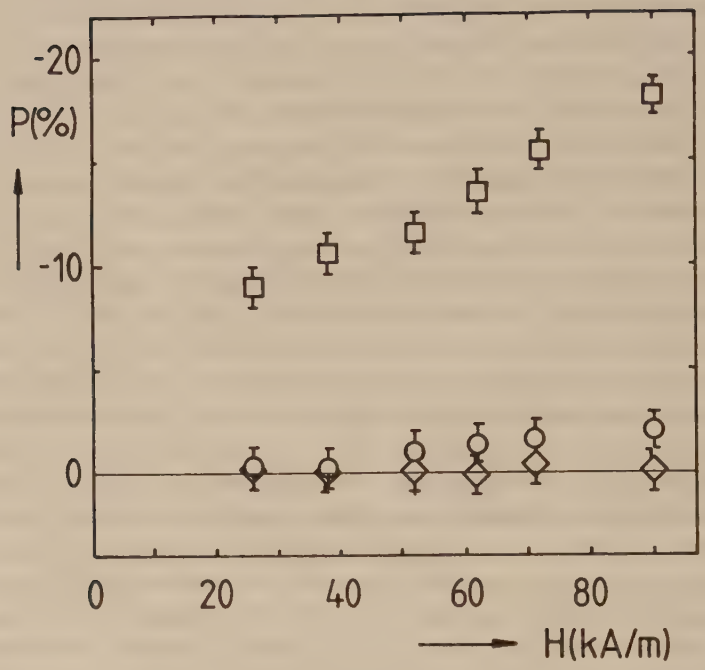


Abb. V.2: ESP P(T,H) an Cr(100)c(2x2)-Einkristalloberflächen in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld H für die Temperaturen $T_1$ = 293,0 K (□), $T_2$ = 310,5 K (= $T_N$) (○) und $T_3$ = 365,0 K (◇)

Der Reflexionswinkel der 150 keVDeuteronen ist 0,2°, womit der minimale Abstand der reflektierten Ionen von der ersten Atomlage 0,1 - 0,2 nm beträgt, wo im Wesentlichen Fermielektronen mit $\vec{k}$-Vektor parallel zur (100)-Richtung zum Einfang bereitstehen (siehe Kap. II.5.1. und 3.)

Die erzielten ESP-Meßergebnisse sind in Abb. V.2 dargestellt. Auf der Abszisse ist das angelegte magnetische Feld, auf der Ordinate die gemessene ESP aufgetragen. Die Meßtemperaturen betragen 293,0 K, 310,5 K und 365,0 K und liegen somit unterhalb, an und oberhalb der Néeltemperatur $T_N$ = 310,5 K. Der absolute Meßfehler beträgt jeweils $\pm$1% ESP.
Wir erhalten für T = 293,0 K monoton mit dem Magnetfeld H steigende ESP-Werte von -9,0% bei 26 kA/m bis -18,0% bei 90 kA/m. Das negative Vorzeichen der ESP deutet auf einen Minoritätselektronenüberschuß hin.
Bei T = 310,5 K erhalten wir ebenfalls negative, mit dem angelegten Magnetfeld steigende ESP-Werte bis -2,5% bei 90 kA/m; bei T = 365,0 K dagegen bleiben die gemessenen ESP-Werte Null innerhalb des Meßfehlers im gesamten untersuchten Feldbereich (bis 90 kA/m).

Wir finden somit bei angelegtem Magnetfeld unterhalb und bei $T_N$ eine nichtverschwindende ESP und damit ferromagnetische Fernordnung.

## V.3. Auswertung der Meßergebnisse

Die unterhalb von $T_N$ = 310,5 K gemessenen ESP-Werte P(293,0 K,H) (bis -18%) erscheinen für Antiferromagnetika vergleichsweise hoch. Wir wollen daher untersuchen, ob derart hohe Werte bei den angelegten Feldern (bis 90 kA/m) erzeugt werden können. Dazu soll die auf den Sättigungswert $P_{sätt}$ normierte ESP, $p(T,H) = P(T,H)/P_{sätt}$ mit der makroskopischen

Magnetisierung M(T,H) (magnetisches Moment/Volumen) ebenfalls normiert auf den Sättigungswert $M_{sätt}$: $m(T,H) = M(T,H)/M_{sätt}$ verglichen werden.
Für den Fall, daß p(T,H) allein durch die antiferromagnetische Ordnung von Cr hervorgerufen ist, sollten p(T,H) und m(T,H) zumindest größenordnungsmäßig vergleichbar groß sein. (Anmerkung: Bei den 3d-Übergangsmetallen resultiert die makroskopische Magnetisierung direkt aus der ESP der gesamten Leitungselektronen, Pges, die wiederum mit der ESP der Fermielektronen, welche überwiegend zum Elektroneneinfang zur Verfügung stehen, korreliert ist - siehe dazu Abschnitt II.5.2. und 3.)

Zur Berechnung von M(T,H) wird die magnetische Suszeptibilität X(293,0 K) von Cr für T = 293,0 K zugrundegelegt. Sie ist: $X(293,0\ K) = 1{,}8.10^{-4}$ /125/. Die bei einem angelegten Feld H hervorgerufene Magnetisierung M beträgt dann:

$$M(293,0\ K,H) = X(293,0\ K)\cdot H \qquad (V.1)$$

Für H = 90 kA/m berechnet sich M(T,H) zu: M(293,0 K, 90 kA/m) = 16,2 A/m. Zur Berechnung von m(T,H) wird für $M_{sätt}$ mit dem atomaren magnetischem Moment $\mu_A = 5\mu_B$ und einer Atomdichte $n_{Cr} = 8{,}37.10^{28}/m^3$ (die 3d-Schale von Cr enthält 5 Elektronen, die sich nach der Hund'schen Regel /89/ parallel einstellen; $\mu_B$ = Bohrsches Magneton; das magnetische Spinmoment eines Elektrons beträgt $1\mu_B$) gesetzt:

$$M_{sätt} = 5\mu_B \cdot n_{Cr} = 3{,}82.10^6\ A/m \qquad (V.2)$$

Die bei T = 293,0 K in einem Feld H = 90 kA/m normierte Magnetisierung m(T,H) errechnet sich dann zu m(293,0 K, 90 kA/m) = $5.10^{-7}$. Die im gleichen Feld H erzielte normierte ESP p (Sättigungswert (maximal) $P_{sätt}$ = -100%) beträgt dabei p ≥ 0,18 und ist um

Größenordnungen höher als m. Diese Abschätzung zeigt schon, daß die Höhe der gemessenen ESP nicht mit der antiferromagnetischen Ordnung von Cr erklärt werden kann.
Ähnliches ergibt sich bei Zugrundelegung einer paramagnetischen Spinstruktur. Hier ergibt sich die relative Magnetisierung nach der Langevinfunktion $L(x) = \coth x - 1/x$; ($x = \mu_A \cdot \mu_0 \cdot H/kT$; $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$ Vs/Am, k: Boltzmannkonstante) /46/:

$$m(T,H) = L(x) \qquad (V.2)$$

Für T = 293,0 K und H = 90 kA/m läßt sich m(T,H) dann zu $m(293,0\ K, 90kA/m) = 4,27.10^{-4}$ berechnen. Auch dieser Wert ist um Größenordnungen kleiner als der ermittelte Wert für p(293,0 K) ≐ 0,18. Daher kann die Höhe der gemessenen ESP auch nicht im Rahmen einer paramagnetischen Spinstruktur verstanden werden.
Eine Möglichkeit, die Höhe der gemessenen ESP-Werte widerspruchsfrei zu interpretieren, besteht jedoch in der Annahme einer ferromagnetischen Spinstrukur an Cr(100)(c2x2)-Oberflächen. Wir interpretieren die Messungen daher unter der Annahme, daß Cr(100)(c2x2)-Oberflächen für T = 293,0 K ferromagnetisch geordnet sind.

## V.4. Diskussion der Meßergebnisse und Vergleich mit theoretischen Modellen

Wie läßt sich klären, ob die an Cr(100)-Oberflächen beobachteten Anzeichen für ferromagnetische Ordnung unterhalb von $T_N$ allein durch die Fortsetzung der antiferromagnetischen Spinstruktur des Volumeninneren an der (100)-Oberfläche hervorgerufen ist oder ob die Eigenschaften der Oberfläche selbst bzw. deren Gittersymmetrie eine entscheidende Rolle dabei spielt? Zur Untersuchung des Einflusses der antiferromagnetischen

Struktur des Volumeninneren (siehe Abb. V.1) wollen wir zunächst Überlegungen für eine "reale" Cr(100)-Oberfläche anstellen.
Bei der Präparation realer Cr(100)-Oberflächen muß eine mögliche Fehlorientierung der geometrischen Probenoberfläche zur (100)-Ebene von ca. 0,01° - 0,02° und damit das Vorhandensein von Stufen berücksichtigt werden. Dies führt zur Existenz von vielen (100)-Oberflächenbereichen von verschiedenen (100)-Gitterebenen. Benachbarte (100)-Gitterebenen in antiferromagnetischem Cr sind jedoch (in erster Näherung) antiparallel magnetisiert. Dies führt dazu, daß jeweils benachbarte (100)-Oberflächenbereiche (Ausdehnung maximal ca. 1 µm bei einer angenommenen Fehlorientierung von 0,01°) von verschiedenen Gitterebenen ebenfalls antiparallel magnetisiert sind, so daß die gesamte Oberfläche (8 x 15 mm) im Mittel keine makroskopische Magnetisierung aufweisen sollte.
Demnach kann bei einer ESP-Messung mit Einelektroneneinfang an Cr(100)-Oberflächen (Erfassung von magnetischer Fernordnung) eine allein durch die antiferromagnetische Spinstruktur des Volumens hervorgerufene magnetische Ordnung an Oberflächen nicht erfaßt werden. Dennoch werden unterhalb von $T_N$ = 310,5K Anzeichen für ferromagnetische Fernordnung festgestellt. Dies zeigt deutlich, daß diese Anzeichen für ferromagnetische Fernordnung an Cr(100) c(2x2)-Oberflächen auf die Eigenschaften der Oberfläche selbst (z.B. Gittersymmetrie, Verminderung der Anzahl der Nächsten Nachbarn etc.) zurückzuführen sind. Nach unseren Messungen liegt die kritische Temperatur $T_{cs}$ für die magnetische Ordnung an Cr(100) c(2x2)-Oberflächen im Bereich zwischen $293,0\ K \leq T_{cs} \leq 365,0\ K$.

Bisher liegen noch keine Rechnungen zum magnetischen Verhalten von rekonstruierten Cr(100) c(2x2)-Oberflächen vor. Wir vergleichen unsere Resultate daher mit entsprechenden Rechnungen für nichtrekonstruierte Cr(100)-Oberflächen.
Diese Rechnungen legen zugrunde, daß sich die elektronischen Zustände von antiferromagnetischem Cr im Rahmen des Bändermo-

dells für freie Leitungselektronen beschreiben lassen /126/. Von diesem Ansatz aus berechnet Allan den Einfluß einer (100)-Oberfläche im k.r.z.-Gitter im Rahmen einer "tight binding"-Näherung /124/. Er erhält für diese Oberfläche für den Grundzustand (T = 0) ein atomares magnetisches Moment μA = 2,8 μß/Atom bei einer Bandaufspaltung von 1,8 eV. Eine graphische Auswertung der in /124/ angegebenen elektronischen Zustandsdichten für Minoritäts- und Majoritätsspinelektronen ergibt (für T = 0) eine ESP von +65%. Nach diesen Rechnungen zeigt somit auch die nichtrekonstruierte Cr(100)-Oberfläche ferromagnetisches Verhalten. Hinsichtlich des experimentell gefundenen Vorzeichens (-) besteht allerdings keine Übereinstimmung. Auch ist in diesen Rechnungen kein Wert für die kritische Temperatur $T_{cs}$ der (100)-Oberflächen angegeben.

Teraoka et al. weisen in diesem Zusammenhang jedoch darauf hin, daß Cr(100)-Oberfllächen möglicherweise eine gegenüber $T_N$ = 310,5 K um bis zu 125 K höhere kritische Temperatur $T_{cs}$ besitzen. /127/. Ähnliche Ergebnisse erhält Grempel /128/. Zum Studium des zusätzlichen Einflusses von Oberflächenrekonstruktion wären hier jedoch Rechnungen für die rekonstruierte Cr(100) c(2x2)-Oberfläche wünschenswert.

# VI. "Lokale" magnetische Ordnung an ferromagnetischen Ni(hkl)-Einkristalloberflächen - Ergebnisse und Diskussion

## VI.1. Einführung

Die bisher entwickelten bekannten Methoden zum Nachweis von ESP wie Photoemissionsspektroskopie (PES) /119/, Beugung spinpolarisierter Elektronen (SPLEED) /129/, Feldemission (FE) /121,122/ und Elektroneneinfangspektroskopie mit Einelektroneneinfang /7,8,9, und in dieser Arbeit/ erfassen ferromagnetische Fernordnung. Damit ermöglichen diese Meßmethoden Aussagen über den räumlichen und zeitlichen Mittelwert der jeweiligen Spinverteilung an einer Festkörperoberfläche.
Die für das Zustandekommen ferromagnetischer Kopplung ursächlichen, auf dem Pauliprinzip beruhenden elektrostatischen Austauschkräfte zwischen Elektronen, deren Reichweite in der Größenordnung einer Gitterkonstante liegt, bewirken jedoch auch eine im Allgemeinen von der ferromagnetischen Fernordnung verschiedene Nahordnung im Bereich atomarer Nachbarn. Für ein umfassendes Verständnis des Ferromagnetismus an Oberflächen ist die Untersuchung dieser lokalen ferromagnetischen Ordnung wesentlich. Mit Zweielektroneneinfang (siehe Abschnitte II.1. und 4.) besitzen wir dazu eine empfindliche Sonde.
Die experimentelle Erfassung der ferromagnetischen Nahordnung erlaubt z.B. einen Einblick in das Temperaturverhalten der ferromagnetischen Wechselwirkung.
Die ferromagnetische Fernordnung verschwindet bei einer kritischen Temperatur $T_c$. Welches Temperaturverhalten weist jedoch hier die ferromagnetische Nahordnung im Bereich atomarer Nachbarn auf? Gibt es an Oberflächen ferromagnetische Nahordnung noch oberhalb von $T_c$?
Diese Fragen sollen am Übergangsmetall Nickel (Ni) untersucht werden. Ni ist hinsichtlich seiner elektronischen und magnetischen Eigenschaften eines der am meisten untersuchten und

daher auch am besten verstandenen Materialien. Ferner besitzen Ni-Einkristalloberflächen äußerst interessante magnetische Eigenschaften. So werden z.B. an Ni(110)-Oberflächen experimentell extrem hohe ESP-Werte bis -96% festgestellt /8,130/. Das entspricht einem Minoritätselektronenanteil von bis zu 98%. Es ist zu vermuten, daß sich das Temperaturverhalten der lokalen ferromagnetischen Ordnung an derart extrem ausgeprägten Spinsturkturen experimentell gut verfolgen läßt.

Im Folgenden wird die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit lokaler ferromagnetischer Ordnung an Ni(hkl)-Einkristalloberflächen (h,k und l: Miller'sche Indizes) mit Zweielektronenneinfang geschildert. Wir verwenden dabei als Meßgröße den Anteil negativer Deuterium-Ionen, $D^-$, der bei der Reflexion von Deuteronen an Festkörperoberflächen entsteht. $D^-$ ist, normiert auf den Anteil der bei der Reflexion nicht umgeladenen Deuteronen, $D^+$, korreliert mit der "lokalen" ESP an den untersuchten Oberflächen (siehe Abschnitt II.4.)
Wir diskutieren die gewonnenen Resultate anhand von vergleichenden Untersuchungen mit Zweielektroneneinfang an entsprechenden Kupfer (Cu)-(hkl)-Einkristalloberflächen.

## VI.2. Ergebnisse

Mit Zweielektroneneinfang sind Ni(100)-, -(110)-, -(111)- und -(210)-Einkristalloberflächen, sowie Cu(100)-, -(110)-, (111)-Einkristalloberflächen und polykristalline Cu-Oberflächen im Temperaturbereich von 373 K bis 1290 K (Ni) bzw. 373 K bis 940 K (Cu) untersucht worden. Dabei war der absolute Fehler der Temperaturmessung bei allen Temperaturen kleiner als 2 K und die zeitliche Temperaturkonstanz während einer Messung besser als 0,03 K.
Diese Messungen stellen höchste Anforderungen an die Reinheit der Probenoberflächen, um unerwünschte Beiträge zur ESP, hervorgerufen durch Kontamination oder Segregation an der

Oberfläche auszuschalten. Durch aufwendige Präparationsmethoden (siehe Abschnitt II.2.3.) ist sichergestellt, daß die Restverunreinigung aller Probenoberoberflächen während der Messung bei sämtlichen Temperaturen kleiner als 0,01 Monolagen ist. Dies wird während der Messungen laufend mit Hilfe von Augerelektronenspektroskopie kontrolliert. Die Einkristallinität der (hkl)-Oberflächen wird durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) festgestellt.
Die Ergebnisse sind in Abb. VI.1 dargestellt. Auf der Abszisse ist die gemessene Temperatur, auf der Ordinate das Verhältnis $R = D^-/D^+$ für die verschiedenen Kristalloberflächen aufgetragen. Der Glanzwinkel der Deuteronen bei der Reflexion beträgt 0,2°.
Bei diesen Messungen sind folgende Punkte bemerkenswert:

1) Die Unterschiede in der $D^-$-Produktion sind für verschiedene Ni-Einkristallflächen drastisch. So ist z.B. $R_{Ni}(210) \approx 10 R_{Ni}(110)$. $R_{Ni}(hkl)$ fällt in der Reihenfolge (210), (111), (100) und (110) von 0,52% (210) auf 0,39% (111), 0,205% (100) bzw. 0,035% (110) bei 413 K.
2) Die $D^-$-Produktion bei entsprechenden Cu-Oberflächen zeigt gegenüber Ni-Oberflächen nur geringe Aufspaltung bezüglich der Kristallrichtung (hkl). So ist der maximale Unterschied in R(hkl) bei Cu nur etwa 10% vom höchsten beobachteten $R_{Cu}$-Wert (Cu(111)) bei 413 K.
3) Mit steigender Temperatur fällt R für sämtliche untersuchten Kristallflächen linear in T. Die normierte Steigung r der Ausgleichsgeraden durch entsprechende Meßpunkte $r = (dR/dT)/R(413\ K)$ liegt für alle Flächen (hkl) im Bereich von $(3{,}0 \pm 0{,}1).10^{-4}/K$.
4) $R_{Ni}(hkl)$ ändert seinen Wert an der Curietemperatur $T_c$ =631 K von Ni nicht. Es läßt sich demnach keine Kopplung zwischen $R_{Ni}(hkl)$ und dem Verhalten der makroskopischen Magnetisierung bei $T_c$ feststellen.

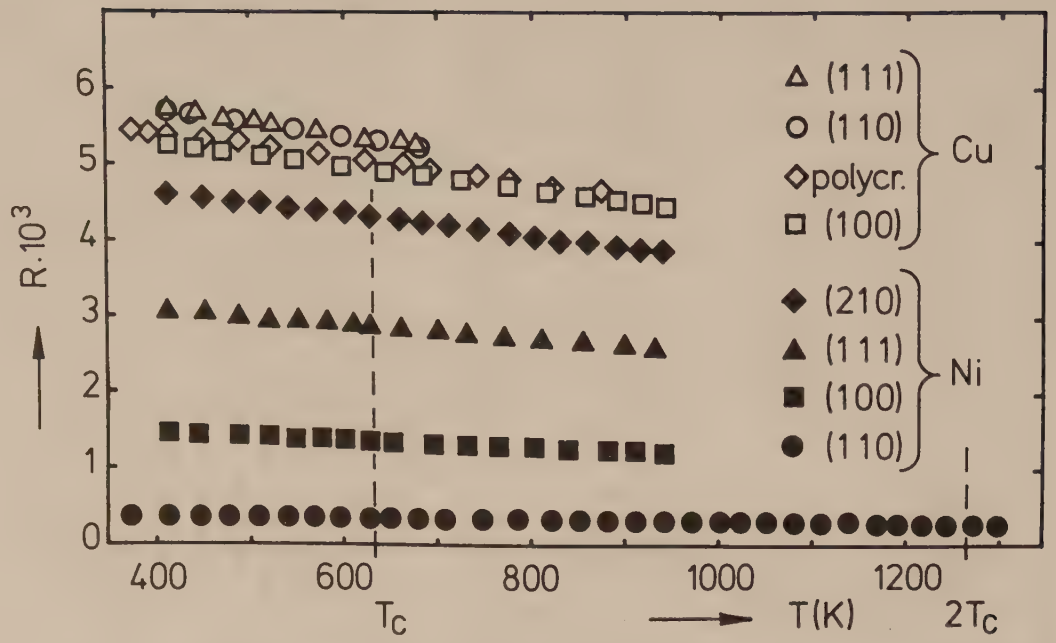


Abb. VI.1: Ladungsverhältnis $R = D^-/D^+$ für verschiedene Ni(hkl)- und Cu(hkl)-Einkristall oberflächen; Deuteronenenergie: 100 keV; Reflexionswinkel $\alpha = 0{,}2°$

## VI.3. Auswertung und Diskussion

### VI.3.1. "Lokale" ESP

Wir werten die "lokale" ESP P der an Ni(hkl)-Oberflächen eingefangenen Elektronen über die Ladungsverhältnisse $R_{Ni}(hkl)$ und $R_{Cu}(hkl)$ nach Gl.II.23 aus.

$$|P| = 1 - \frac{R_{Ni}(hkl)}{R_{Cu}(hkl)} \qquad (II.23)$$

Es werden dazu R-Werte jeweils gleicher Flächen (hkl) von Ni bzw. Cu benutzt, um ESP-Beiträge, die durch verschiedene Oberflächengeometrie etc. verursacht sein könnten, zu eliminieren. Zur Berechnung von $|P_{Ni}(210)|$ werden $R_{Ni}(210)$ und $R_{Cu}$poly verwendet.
Die so berechneten Werte für |P| sind in Tab. VI.1 aufgelistet. Wir erhalten für die Ni(100)-Oberfläche: |P| = 72%, für Ni(110): |P| = 94%, für Ni(111): |P| = 47% und für Ni(210): |P| = 14% über den gesamten Meßbereich.
Zum Vergleich sind in Tabelle VI.1 Meßwerte für die "makroskopische" ESP an Ni-Einkristalloberflächen ($T < T_c$) für Einelektroneneinfang /7/ und Photoemissionsspektroskopie (PES) /130/ angegeben. Die Übereinstimmung mit Einelektroneneinfang und PES bezüglich des Betrages von P ist bei den Flächen Ni(110), Ni(111) und Ni(210) hervorragend; bei Ni(100) wird mit Zweielektroneneinfang ein geringfügig höherer Wert (72% gegenüber 64% bei Einelektroneneinfang) erreicht. Dies zeigt, daß unterhalb von $T_c$ im Wesentlichen Übereinstimmung zwischen der makroskopischen und der "lokalen" ESP herrscht.

| | E C S | | | | P E S |
|---|---|---|---|---|---|
| | Zweielektroneneinfang | | | Einelektr. einfang | |
| (hkl) | $R_{Ni} \cdot 10^3$ | $R_{Cu} \cdot 10^3$ | \|P\| (%) | P (%) | P (%) |
| (110) | 0.35 | 5.70 | 94 | -96 | -95 [a] |
| (100) | 1.45 | 5.25 | 72 | -64 | -30 [b] |
| (111) | 3.05 | 5.75 | 47 | -45 | -45 [c] |
| (120) | 4.62 | --- | 14 [d] | +15 | --- |
| polycr. | --- | 5.37 [d] | | | |

Tabelle VI.1: Experimentelle Ergebnisse für die ESP an Ni(hkl)-Einkristalloberflächen (Elektroneneinfang-spektroskopie - ECS; Werte für Zweielektroneneinfang: diese Arbeit und /6/; Werte für Einelektroneneinfang: Ref. 7; PES: Photoelektronenspektroskopie; [a] Ref. 130, [b] Ref. 141, [c] Ref. 142, [d] zur Bestimmung von |P| wird $R_{Cu}$ von polykr. Oberfl. herangezogen)

## VI.2. Temperatureffekte

Die mit steigender Temperatur beobachtete, linear erscheinende Abnahme der R-Werte wird bei allen untersuchten Flächen beobachtet. Die jeweilige, auf R(413 K) normierte Abnahme der R(hkl)-Werte, $(dR(hkl)/dT)\cdot(R(hkl, 413\ K))^{-1}$, ist dabei für alle untersuchten Oberflächen (hkl) im Rahmen des Meßfehlers gleich und beträgt

$$(dR(hkl)/dT)\cdot(R(hkl, 413\ K))^{-1} = (3{,}0 \pm 0{,}1).10^{-4}/K.$$

Dieser Abnahme entspricht eine Verminderung der $D^-$-Ströme mit steigender Temperatur, während die $D^+$-Ströme, jeweils normiert auf den einfallenden Primärionenstrom über den gesamten Temperaturbereich konstant im Rahmen des Meßfehlers ($\pm$1%) bleibt. Danach sollte $D^0$ im selben Maß zunehmen, wie $D^-$ abnimmt.
Der beobachtete Effekt könnte seinen Ursprung in einer Reihe verschiedener Ursachen haben, wie z.B. die thermische Ausdehnung des Kristallgitters an der Oberfläche, die Änderung des Gitterschwingungsspektrums oder die Änderung des chemischen Potentials bei Temperaturänderungen /131,132/.
Messungen von Ertl et. al. zeigen in diesem Zusammenhang, daß die Austrittsarbeit an Ni(hkl)-Einkristalloberflächen mit steigender Temperatur ebenfalls sinkt. Dabei ist die Austrittsarbeitsänderung unabhängig von der Kristallrichtung /131/, ähnlich wie das auch bei der $D^-$-Produktion in diesen Experimenten beobachtet wird.
Es sei noch bemerkt, daß die beobachtete $D^-$-Abnahme mit der Temperatur die Auswertung der "lokalen" ESP nicht beeinflußt, da die $D^-$-Abnahme bei Ni und Cu gleichmäßig auftritt.

## VI.3. Zum Einfluß der Austrittsarbeit auf die $D^-$-Produktion

Es soll nun geprüft werden, ob die Austrittsarbeit U mit der $D^-$-Produktion an den untersuchten Einkristalloberflächen korreliert ist. Wie Abb. VI.1 zeigt, unterscheidet sich die $D^-$-Produktion an den Cu-Oberflächen nur wenig. Beiträge zu diesen kleinen Differenzen könnten Unterschiede in der Austrittsarbeit U(hkl) für die einzelnen Ni(hkl)- und Cu(hkl)-

Einkristallflächen oder die unterschiedliche Symmetrie der jeweiligen Oberflächen liefern. In Tab. VI.2 sind die Austrittsarbeiten U(hkl) für die einzelnen Ni(hkl)- und Cu(hkl)-Einkristalloberflächen aufgeführt.

| (hkl) | (100) | (110) | (111) | (210) | polykr. | $\Delta U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 4,59 | 4,48 | 4,98 | - | 4,65 | 0,46 |
| Ni | 5,22 | 5,04 | 5,35 | 5,04 | 5,15 | 0,31 |

Tabelle VI.2: Austrittsarbeit für Ni(hkl)- und Cu(hkl)-Einkristalloberflächen (nach Ref. 125,132 und 133); $\Delta U$: maximale Differenz in U bei den aufgeführten Oberflächen; Einheit: eV

Aus Tabelle VI.2 ist ersichtlich, daß die maximale Differenz $\Delta U$ in der Austrittsarbeit bei Cu für die drei Einkristallflächen (100), (110) und (111) $\Delta U = 0{,}46$ eV beträgt, während sich $\Delta U$ bei Ni entsprechend zu nur 0,31 eV ergibt. Trotzdem spaltet die $D^-$-Produktion bei den drei Ni(hkl)-Flächen um eine Größenordnung mehr auf als bei den entsprechenden Cu(hkl)-Flächen (siehe Abb. VI.1)

Ein Vergleich der Reihenfolge der Oberflächen nach steigender Austrittsarbeit und steigender $D^-$-Produktion ist für Ni und Cu in Tab. VI.3 aufgelistet.
Es ist daraus ersichtlich, daß weder für Ni noch für Cu eine eindeutige Korrelation in den Reihenfolgen der (hkl)-Flächen bezüglich U und der $D^-$Produktion festzustellen ist. Wir schließen daher aus den experimentellen Resultaten, daß die Austrittsarbeit U die $D^-$-Produktion bei den verwendeten Deuteronenenergien von 100 keV nicht wesentlich beeinflußt.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Ni** | steigendes U | (210) | (110) | (100) | (111) |
| | steigendes $D^-$ | (110) | (100) | (111) | (210) |
| **Cu** | steigendes U | (110) | (100) | polykr. | (111) |
| | steigendes $D^-$ | (100) | polykr. | (110) | (111) |

Tab.VI.3: Reihenfolge der (hkl)-Einkristalloberflächen, nach steigender Austrittsarbeit U bzw. nach steigender $D^-$-Produktion geordnet, für Ni und Cu

### VI.3.4. Temperaturabhängigkeit der "lokalen" ESP - Prüfung der Anwendbarkeit verschiedener Modelle für Ferromagnetismus und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Abgesehen von einer bereits beschriebenen allgemeinen temperaturabhängigen Abnahme bleiben die R(hkl)-Werte über den gesamten Temperaturbereich ungeändert. Dies ist vor allem bei Ni bemerkenswert, denn es zeigt, daß an diesen Oberflächen eine "lokale" ESP bzw. "lokale" feromagnetische Ordnung auch oberhalb von $T_c$ = 631 K existiert.
Das ist in klarem Widerspruch zum klassischen Kollektivelektronen-Modell (SSW-Modell nach Slater, Stoner und Wohlfarth /52,58/, siehe Abschnitt III.2.3.). Nach diesem Modell ist die ferromagnetische Austauschaufspaltung $\Delta E$ zwischen den spin-up- und den spin-down-Bändern (die durch Umbesetzung von Elektronen zwischen diesen Bändern eine ESP erzeugt), proportional zur makroskopischen Magnetisierung und damit ebenfalls eine makroskopische, mit der ferromagnetischen Fernordnung korrelierte Größe. Wegen der Ankopplung an die makroskopische Magnetisierung verschwindet $\Delta E$ oberhalb von $T_c$. In diesem

Temperaturbereich verhält sich das SSW-Modell wie ein paramagnetisches Modell und zeigt keinerlei ferromagnetische Ordnung und damit auch keine von Null verschiedene ESP.
Wäre daher das klassische SSW-Modell grundsätzlich auf das magnetische Verhalten von Ni-Einkristalloberflächen anwendbar, dann müßte sich in unserem Experiment qualitativ die folgende, in Abb. VI.2 skizzierte Temperaturabhängigkeit für die Meßgröße $R_{Ni}(hkl)$ beobachten lassen: Für tiefere Temperaturen $T \ll T_c$ entspricht $R_{Ni}(hkl)$ dem experimentell beobachteten Wert, da hier die ferromagnetische Nahordnung identisch mit der ferromagnetischen Fernordnung ist. Durch das Verschwinden jeglicher magnetischer Ordnung in diesem Modell für $T \geq T_c$ müßte dann ein Anstieg von $R_{Ni}(hkl)$ auf den entsprechenden Wert $R_{Cu}(hkl)$ für paramagnetisches Cu erfolgen und dessen weiteren Verlauf annehmen.
Im Gegensatz dazu zeigt die Existenz einer "lokalen" ESP noch weit oberhalb von $T_c$ deutlich, daß ferromagnetische Nahordnung mit in die Beschreibung des Ferromagnetismus an Ni-Einkristalloberflächen einbezogen werden muß. Das SSW-Modell, bei dem ja keinerlei ferromagnetische Nahordnung berücksichtigt wird, ist demnach nicht zur Beschreibung unserer Experimente geeignet. Letztere weisen darauf hin, daß die ferromagnetische Austauschaufspaltung $\Delta E$ als "lokale", in erster Näherung temperaturabhängige Größe zu behandeln ist.
Dieses Resultat läßt vermuten, daß die ferromagnetischen Eigenschaften von Ni(hkl)-Einkristalloberflächen mit Hilfe der in Abschnitt III.5. beschriebenen Theorie für lokale magnetische Momente /64 - 73/ beschrieben werden können. Wir prüfen daher, ob die Anwendung dieses Modells auf unsere Experiment möglich ist.
Nach diesem Modell ist die Austauschaufspaltung $\Delta E$ eine auch oberhalb von $T_c$ nicht verschwindende lokale Größe. Dies führt zur Entstehung "lokaler" Spinfluktuationen von einer Größe im Bereich atomarer Dimension, deren Magnetisierung sich in Betrag und Richtung ändern kann. Der räumliche und zeitliche Mittelwert der Magnetisierung der einzelnen Fluktuationen

ergibt unterhalb von $T_c$ die schon aus dem klassischen SSW-Modell bekannte, makroskopische Magnetisierung, er wird jedoch bei und oberhalb von $T_c$ zu Null. Die Magnetisierung und damit die ESP der einzelnen Fluktuationen selbst ("lokale" ferromagnetische Ordnung) verschwindet dagegen hier nicht! Wenn man daher an Ni(hkl)-Einkristalloberflächen das Vorhandensein von "lokalen" ferromagnetischen Fluktuationen unterstellt und annimmt, daß diese mit Zweielektroneneinfang räumlich und zeitlich aufgelöst werden können, dann sollte im Experiment auch oberhalb von $T_c$ eine von Null verschiedene "lokale" ESP festzustellen sein.
Könnte die Meßmethode die angenommenen "lokalen" Fluktuationen tatsächlich räumlich und zeitlich auflösen? Dazu sei erwähnt, daß Korenman, Murray und Prange aufgrund von Neutronenstreuexperimenten an Ni /134,135/ bemerken, daß sich die Größe von "lokalen" Spinfluktuationen bis über 2,5 nm erstrecken können /64/. Die Größe der bei Zweielektroneneinfang erfaßten Bereiche liegt dagegen bei 0,3 nm (siehe Abschn. II.4.) und beträgt somit nur etwa 1/8 der oben angeführten Größe für die angenommenen Spinfluktuationen. Demnach würde unser Experiment diese Fluktuationen räumlich auflösen. Zum zeitlichen Auflösungsvermögen von Zweielektroneneinfang läßt sich feststellen, daß die Dauer des Einfangprozesses etwa $10^{-16}$s beträgt. Spinfluktuationen dagegen weisen eine wesentlich längere Lebensdauer, nämlich etwa $10^{-10}$s auf /64/. Daraus zeigt sich, daß unser Experiment die angenommenen Spinfluktuationen auch zeitlich auflösen würde und praktisch in der Lage wäre, "Momentaufnahmen" vom Zustand der Spinfluktuationen zu erfassen. Demnach spricht die Existenz der von Null verschiedenen "lokalen" ESP an Ni-Einkristalloberflächen oberhalb von $T_c$ in Verbindung mit dem Auflösungsvermögen von Zweielektroneneinfang für die Anwendbarkeit der Lokale Momente-Theorie zur Interpretation der hier beschriebenen Messungen.
Die hier geschilderten Experimente erhellen weiterhin einen umstrittenen Punkt bei der Anwendung der "Lokale Momente"-Theorie auf ferromagnetische Übergangsmetalle: Korenman et.

al. /64/ und Capellmann /66/ nehmen an, daß für die Abnahme und das schließliche Verschwinden der makroskopischen Magnetisierung hauptsächlich die zunehmende willkürliche Orientierung der Magnetisierung der Spinfluktuationen ("transversale" Spinfluktuationen) bedingt ist, ohne daß sich der Betrag der Magnetisierung der Fluktuationen dabei wesentlich ändert. Nach einem Vorschlag von Hubbard /68/ hingegen ist das Temperaturverhalten der makroskopischen Magnetisierung im Wesentlichen gekoppelt mit einer Änderung des Betrags und der Richtung der Magnetisierung einzelner Spinfluktuationen.
Die Konstanz der bei unserem Experiment über den gesamten erfaßten Temperaturbereich bestimmten "lokalen" ESP zeigt deutlich, daß dies beiNi-Einkristalloberflächen nicht mit der Annahme von Hubbard vereinbar ist, da sich Änderungen des Betrags der Magnetisierung der Spinfluktuationen dann in einer Änderung der "lokalen" ESP im Bereich um $T_C$ äußern müßte. Vielmehr stützen unsere Experimente die Annahme, daß die beobachtete Konstanz der ermittelten "lokalen" ESP an Ni-Einkristalloberflächen beim Durchgang durch $T_C$ zumindest qualitativ durch die Annahme von transversalen Spinfluktuationen beschrieben werden können.
Abbildung VI.2 zeigt schematisch, wie sich die Meßgröße R als Funktion von der Temperatur bei Anwendung der einzelnen Modellvorstellungen verhalten müßte.

Welche weiteren quantitativen Aussagen lassen sich aus der Theorie über das Temperaturverhalten der "lokalen" ESP ableiten?
Bisher liegen dazu im Rahmen der Lokale Momente-Theorie noch keine Rechnungen für Oberflächen vor. Das Temperaturverhalten der ferromagnetischen Nahordnung ist jedoch auf der Basis des Ising-Modells in der Bethe-Näherung (Berücksichtigung ferromagnetischer Nahordnung im Ansatz) für die (100)- und (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristallgitters bis zu $1{,}3 \cdot T_C$ berechnet worden /136/. Die ferromagnetische Nahordnung an Oberflächen ist in diesem Modell durch den Nah-

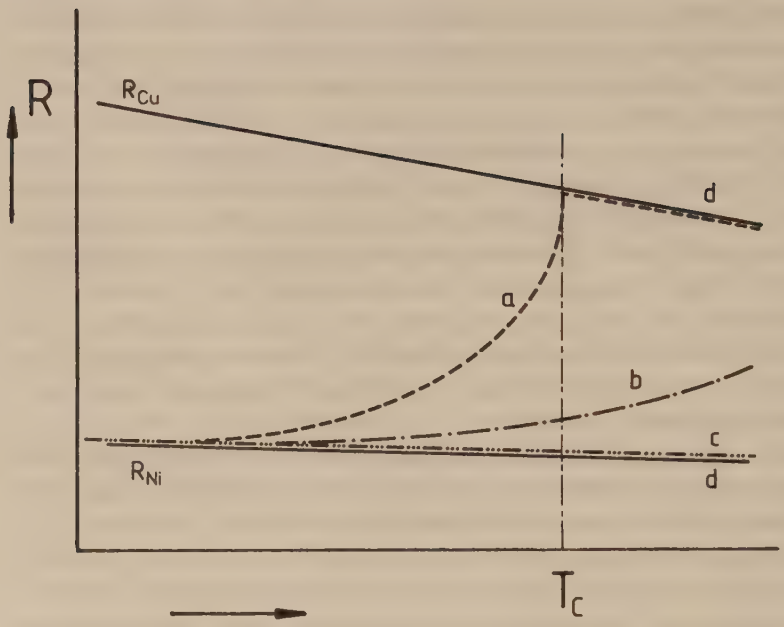


Abb.VI.2: Vergleich zwischen dem experimentell beobachteten und aem nach verschiedenen Theorien für Ferromagnetismus zu erwartenden Temperaturverhalten der Meßgröße R

(a): klassisches Kollektivelektronenmodell (SSW-Modell, Molekularfeldnäherung)

(b): Lokale Momente-Theorie nach Hubbard /68/ (die Spinfluktuationen ändern bei $T_c$ Betrag und Richtung)

(c): Lokale Momente-Theorie nach Korenman et al. /64/ und Capellmann /66/ (die Spinfluktuationen ändern bei $T_c$ in erster Näherung nur die Richtung)

(d): experimentell festgestellter Verlauf von R für Ni und Cu

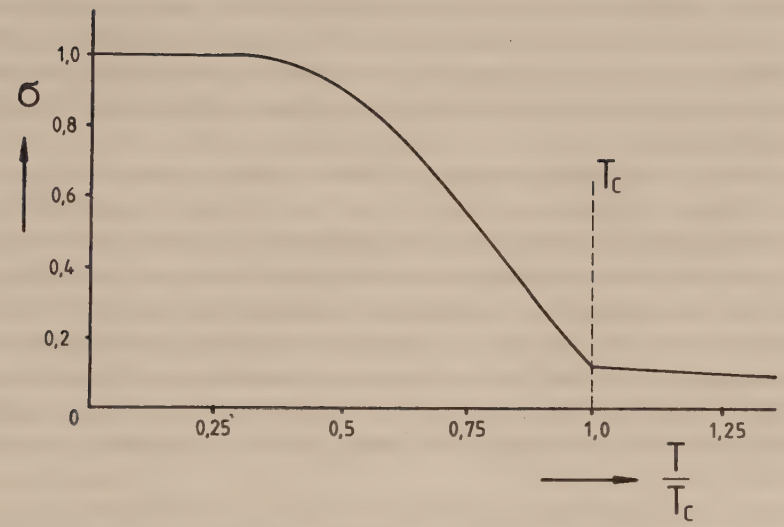


*Abb. VI.3: Temperaturabhängigkeit des Parameters σ für die ferromagnetische Nahordnung an (111)-Oberflächen eines kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters; $T_c$: Curietemperatur; aus Ref. 136*

ordnungsparameter σ charakterisiert. σ ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeiten $p_{++}$ und $p_{--}$, daß die Spins zweier benachbarter Atome in einer Oberfläche (Spinstellung "+" und "-" für s = 1/2) parallel, und die Wahrscheinlichkeiten $p_{+-}$ und $p_{-+}$, daß sie antiparallel stehen, und wird angesetzt als:

$$\sigma = p_{++} + p_{--} - p_{+-} - p_{-+} \qquad \text{(VI.1)}$$

σ ist in Abb. VI.3 (aus /136/) für die (111)-Oberfläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters gegen T aufgetragen. Man sieht, daß σ(T) bei 1,3 $T_c$ noch 0,1 beträgt und nur sehr langsam mit der Temperatur abfällt, was bedeutet, daß in

diesem Modell die Wahrscheinlichkeit für die Parallelstellung zweier benachbarter Spins auch weit oberhalb von $T_c$ größer ist als die für antiparallele Einstellung. Dieses Modell ist demnach durch die Existenz ferromagnetische Nahordnung oberhalb von $T_c$ qualitativ in Übereinstimmung mit unserem Experiment.

An dieser Stelle sollte noch angeführt werden, daß nach den Rechnungen von Korenman et al. /64/ bei Ni auch noch bei $2T_c$ ferromagnetische Nahordnung zu erwarten ist /137/. Allerdings liegen für diese hohen Temperaturen noch keine Werte für $\delta$ vor. Wir wollen deshalb zur weiteren Diskussion der bei Ni(110)-Oberflächen bis zu 2,05 $T_c$ festgestellten "lokalen" ESP mangels entsprechender Rechnungen experimentelle Resultate für die Korrelationslänge $\xi$, die ein Maß für die Entfernung ist, über die noch Korrelation zwischen zwei Spins besteht, heranziehen.

Anders und Stierstadt haben das kritische thermodynamische Verhalten der Korrelationslänge $\xi$ für das Volumeninnere von Ni-Einkristallen mit Neutronenstreuung untersucht /138/. Sie finden für das Temperaturverhalten von

$$\xi(T) = \xi_0 \cdot \left[\frac{T - T_c}{T_c}\right]^{0,67} \qquad \text{(VI.2)}$$

um $T_c$. $\xi_0$ wurde experimentell zu $\xi_0 = (0,127 \pm 0,003)$ nm bestimmt. Für $2T_c$ erhält man dann $\xi(2T_c) = (0,127 \pm 0,003)$ nm. Das entspricht dem Bereich, für den man im Volumeninneren noch Spinkorrelation bei $2T_c$ erwartet.

Wenngleich diese Experimente für das Volumeninnere von Ni nicht unmittelbar mit unseren Experimenten an Ni-Einkristalloberflächen vergleichbar sind, zeigen sie dennoch, daß bei Ni auch im Volumeninneren bei $2T_c$ noch mit ferromagnetischer Nahordnung im Bereich atomarer Dimension zu erwarten ist.

Abschließend seien anhand der experimentellen Ergebnisse Überlegungen zur Art der ferromagnetischen Kopplung in Ni angestellt. Nach Slater wird die Austauschaufspaltung $\Delta E$ zwischen den spin-up- und spin-down-Bändern durch Austauscheffekte im atomaren Bereich hervorgerufen /43/. ($\Delta E$ ist dabei nicht mit der Curietemperatur $T_C$, die lediglich durch das Verschwinden der magnetischen Fernordnung gekennzeichnet ist, korreliert.)
Läßt sich nun aus unseren Experimenten erkennen, ob die an Ni-Einkristalloberflächen gemessene lokale ESP auf Austauscheffekte intraatomarer oder interatomarer Art herrührt? (Interatomare Austauscheffekte kennzeichnen ferromagnetische Wechselwirkung zwischen verschiedenen Atomen, während intraatomare Austauscheffekte, auf denen zum Beispiel die Hund'sche Regel /89/ basiert, bezeichnend sind für Austauscheffekte innerhalb eines Atoms.)

Wenn wir unterstellen, daß Zweielektroneneinfang intraatomare Austauscheffekte erfassen würde, dann bedeutet dies, daß jeweils zwei von einem Deuteron eingefangene Elektronen vom selben Atom stammen. Für diesen Fall sollte die lokale ESP in erster Näherung nicht von der Orientierung der Einkristalloberflächen abhängen. Dagegen zeigen unsere Experimente, daß die lokale ESP an Ni-Einkristalloberflächen stark von der Orientierung abhängt (die entsprechenden Werte für $R_{Ni}(hkl)$ spalten um mehr als eine Größenordnung ($R_{Ni}(210):R_{Ni}(110)$) auf).
Dieses Verhalten deutet auf einen Kristalleffekt hin und läßt sich nur schwer anhand freier Ni-Atome erklären /137/. Zweielektroneneinfang ist daher vereinbar mit der Annahme, daß mit Zweielektroneneinfang interatomare Austauschphänomene erfaßt werden. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß Kollektivelektronenmodelle (z.B. Bandstrukturrechnungen mit auf interatomaren Austauscheffekten beruhenden ferromagnetischen Kopplung) die hohen experimentellen ESP-Werte (94 % bei Ni(110)) sehr gut beschreiben.

Wir haben in diesem Abschnitt gesehen, daß die Lokale-Momente-Theorie im Gegensatz zum klassischen SSW-Modell zumindest qualitativ auf unsere Zweielektroneneinfang-Experimente an Ni-Einkristalloberflächen anwendbar ist. Die Lokale-Momente-Theorie bezieht sich allerdings auf das Volumeninnere ferromagnetischer Materialien. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existiert noch keine Erweiterung auf ferromagnetische Oberflächen. Die ersten Versuche der Anwendung dieser Volumentheorie auf unsere Experimente erscheinen jedoch sehr ermutigend. Sie sollten Anreiz für entsprechende Rechnungen für Festkörperoberflächen geben.

Zusammenfassend:

1. Mit Zweielektroneneinfang wird die Ausbeute von $D^-$-Ionen bei bei der Reflexion von Deuteronen an Festkörperoberflächen erfaßt. Sie hängt drastisch von der Spinstellung der im Bereich atomarer Dimensionen von einem Deuteron eingefangenen Elektronen ab. Zweielektroneneinfang erfaßt somit den Betrag der "lokalen" ESP in Bereichen atomarer Dimension. Für $T < T_c$ ist die Übereinstimmung mit anderen Experimenten hinsichtlich der Höhe der ESP an Ni-Einkristalloberflächen sehr gut.

2. Zweielektroneneinfang ist eine Sonde mit extremen Auflösungseigenschaften. Durch die enge räumliche Begrenzung (etwa im Bereich einer Gitterkonstante) und die kurze Dauer ($\approx 10^{-16}$ s) des Elektroneneinfangprozesses erscheinen atomare "Momentaufnahmen" von Spinstrukturen an Oberflächen möglich.

3. Die mit Zweielektroneneinfang gemessene "lokale" ESP an Ni-Einkristalloberflächen zeigt keinerlei Änderung beim Durchgang durch die Curietemperatur $T_c$. Sie bleibt vielmehr konstant im Temperaturbereich von 413 K bis über $2T_c$ ($T_c$ = 631 K). Diese Ergebnisse stützen Argumente für die Anwendbarkeit moderner "lokaler" Bandstrukturrechnungen für Ni.

## VI.4. Andere vergleichbare experimentelle Ergebnisse

Die Entdeckung der Existenz von Spinwellenmoden und damit von ferromagnetischer Ordnung oberhalb von $T_c$ /134/ zeigt den beschränkten Gültigkeitsbereich der klassischen Theorien für Ferromagnetismus (wie das Molekularfeldmodell oder das SSW-Kollektivelektronenmodell), die ferromagnetische Ordnung oberhalb von $T_c$ nicht beinhalten. Die Schwierigkeit, mit Zweielektroneneinfang vergleichbare Experimente an Oberflächen mit den klassischen Theorien zu erklären, ist daher offensichtlich.

Eastman et al. /41/ interpretieren z.B. ihre Photoemissionsmessungen an Ni-Oberflächen damit, daß die spinaufgespaltenen 3d-Bänder bei Ni auch oberhalb von $T_c$ eine endliche Aufspaltung beisitzen. Ähnliche Ergebnisse erhalten Dietz und Mitarbeiter /101/. Die Interpretation dieser Ergebnisse ist im Widerspruch zu den oben angeführten klassischen Theorien ist, die eine paramagnetische Spinstruktur bzw. ein Verschwinden der Austauschaufspaltung oberhalb von $T_c$ vorhersagen.

Weitere Hinweise auf das Temperaturverhalten der ferromagnetischen Ordnung an Ni-Einkristalloberflächen können Messungen der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit U liefern. Nach Berechnungen von Paut et al. /139/ sollte U an Ni-Oberflächen bei $T_c$ einen Sprung von 0,18 eV aufweisen. Tatsächlich wird nach Messungen von Ertl und Mitarbeiter /131/ keine magnetisch induzierte Änderung von U bei $T_c$ festgestellt. Dies kann ein Hinweis daruf sein, daß U ebenso wie die Austauschaufspaltung E als "lokale" Größe behandelt werden muß.

Temperaturabhängige Appearance Potential Spectroscopy (APS)-Messungen an Ni-Oberflächen zeigen ebenfalls eine unveränderte Aufspaltung der 3d-Niveaus oberhalb $T_c$ /140/. Die Autoren bemerken, daß sich dieses Verhalten mit dem klassischen SSW-Bandmodell nicht erklären läßt.

## VI.5. Ausblicke auf weiterführende Experimente mit Zweielektroneneinfang

Die Loss-Länge l, die nach Abschnitt II.4. ein Maßstab für die Größe der Bereiche ist, für die mit Zweielektroneneinfang "lokale" ferromagnetische Ordnung detektiert wird, ist stark von der Energie der verwendeten Deuteronen abhängig (siehe dazu Tab. II.1). Bei hohen Deuteronenenergien (einige MeV) wird l und damit auch der effektiv erfaßte Meßbereich durch die oberhalb von etwa $2v_0$ ($v_0$: Bohr'sche Geschwindigkeit) exponentiell abfallende Abschirmung der Projektile durch die Festkörperelektronen vergrößert.
Somit sollten sich, wenn l bei hohen Deuteronenenergien in den Bereich der Abmessungen der lokal geordneten Fluktuationsbereiche kommt, Informationen über die Größe dieser Bereiche gewinnen lassen. Im Grenzfall sehr hoher Teilchenenergien und damit sehr großer Loss-Längen sollte sich aus der $D^-$-Produktion dann die makroskopische ESP (ferromagnetische Fernordnung) ermitteln lassen.
Solche Untersuchungen sind neben Ni gerade auch bei Eisen(Fe)-Oberflächen von großem Interesse , da bei diesem Material im Volumeninneren bereits ferromagnetische Korrelationen bis zu einer Ausdehnung von 1,5 nm und damit lokale ferromagnetische Ordnung weit oberhalb von Tc (bis zu 1573 K; Tc = 1044 K) gefunden worden ist /143/. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der "lokalen" ferromagnetischen Ordnung an Eisen-Oberflächen könnte dabei wesentlich zum Verständnis der paramagnetischen Phase dieses technologisch interessanten Materials beitragen, nicht zuletzt im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften von Eisenoberflächen bei der Speicherung von Wasserstoff /2,3/.
Sehr aufschlußreich wären Zweielektroneneinfang-Experimente auch an Oberflächen von Seltenen-Erd-Ferromagnetika, da sich hiermit beim Vergleich mit den Übergangsmetallen Eisen oder Nickel der Einfluß der Art der ferromagnetischen Wechselwirkung auf die ferromagnetische Nahordnung und deren Temperaturverhalten studieren ließe.
Experimente dieser Art sind in Vorbereitung.

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungen:


| | | Seite |
|---|---|---|
| II.1 | Ionentrajektorie | 5 |
| 2 | Experimentelle Anordnung | 5 |
| 3 | Meßapparatur | 8 |
| 4a | Probenhalterung Vorderansicht | 13 |
| 4b | Probenhalterung Seitenansicht | 13 |
| 4c | Probengeometrie | 15 |
| 5 | Probenhalterung Magnetfeld | 18 |
| 6a | Augerelektronenspektrum Ni(100) | 22 |
| 6b | Augerelektronenspektrum Cu(100) | 22 |
| 7a | Augerelektronenspektrum Cr(100)c(2x2) | 22 |
| 7b | LEED-Bild Cr (100) c2x2 | 22 |
| 7c | Rekonstruktionsmodell für (100) c2x2-Struktur | 22 |
| 8a | Augerelektronenspektrum Gd (atomar rein) | 22 |
| 8b | Augerelektronenspektrum Gd (oxidiert) | 22 |
| 8c | Komplexe Suszeptibilität von Gd | 24 |
| 9 | Schaltung Elektronik Einelektroneneinfang | 29 |
| 10 | Potentiale an Ni-, Cr- und Gd-Oberflächen | 36 |
| 11 | Zustandsdichten Ni | 37 |
| 12 | Öffnungswinkel k-Vektor | 45 |
| 13 | Planar uniform background-Modell | 45 |
| III.1 | Spontane Magnetisierung | 47 |
| 2 | Skalenfunktionen | 51 |
| 3 | Zweibandmodell von Mott | 55 |
| 4 | Kritischer Exponent ß | 60 |
| 5 | Oberflächenmagnetisierung | 65 |
| 6 | Phasendiagramm für die Oberflächenmagnetisierung | 68 |
| 7a-d | Räumliche Verteilung der Magnetisierung | 70 |
| 8 | Oberflächenmagnetisierung in Abh. v. D | 72 |
| IV.1 | Elektronenschalenradien in Gd | 81 |
| 2 | Austauschintegral RKKY | 82 |
| 3 | ESP P(T,H = 48 kA/m); atomar reine Gd-Oberfl. | 84 |
| 4 | ESP P(T,H); atomar reine Gd-Oberflächen | 86 |
| 5 | ESP P(T,H = 48 kA/m); oxidierte Gd-Oberfl. | 87 |

IV.6a Bandstruktur für Gd($\bar{2}$110) 90
6b Spinpolarisierte Zustandsdichten f. Gd 90
6c ESP aus Bandstrukturrechnungen 90
7-11 Skalierungsverhalten der ESP (allg.) 95
12a-c Skalierungsverhalten der ESP (gew. Ph.-Ü.) 97
13,14 Skalierungsverhalten der ESP (SB-Ph.-Ü.) 99
15 Skalierungsverhalten der ESP (crossover-Verh.) 101
16 Austauschintegral f. RKKY-Wechselwirkung in Gd 106
17 Gitterstruktur der (0001)-hcp-Basisebene 107
18 Austauschenergie als Fkt. d. Gitterkonst. in Gd 108

V.1 Spinstruktur in antiferrom. Chrom 113
2 ESP an Cr(100)c2x2-Oberflächen 114

VI.1 Ladgsverh. R für Ni- und Cu-Einkristall-Ofl. 122
2 Temperaturverhalten der ESP; Vgl. Theorie-Exp. 130
3 Temperaturverhalten der ferrom. Nahordnung 131

Tabellen:

II.1 Losslänge l 31
2 Magnetische Momente Übergangsmetalle 39

III.1 Kritische Exponenten (Volumen) 49
2 Kritische Exponenten (Oberflächen) 75

IV.1 ESP P(T,H = 48 kA/m); atomar reine Gd-Oberfl. 84
2 ESP P(T,H) für $T > T_c$ 84
3 ESP P(hkl) für Gd nach Bandstrukturrechnungen 92
4 Austauschenergie in Abh. v. Gitterrekonstr. 109

VI.1 Experimentelle ESP-Werte (Zweielektroneneinf.) 123
2 Austrittsarbeit an Ni- und Cu-Oberflächen 125
3 Reihenfolge Austrittsarb. an Ni- und Cu-Oberflächen 126

## Literaturverzeichnis


1 T. Takeshita und W.E. Wallace, J. Less-Common Met. 55, 61 (1977)
2 L. Schlapbach, D. Shaltiel und P. Oelhafen, Mat. Res. Bull. 14, 1231 (1979)
3 A. Seiler, P. Zürcher, M. Landolt und L. Schlapbach, Proc. Int. Conf. Sol. Surf. 4, (1980)
4 H. Suhl, J.H. Smith und P. Kumar, Phys. Rev. Lett. 25 1442 (1970)
5 W. Heisenberg, Z. Phys. 49, 619 (1928)
6 C. Rau und S. Eichner, Phys. Rev. Lett. 47, 939 (1981)
7 C. Rau, J. Magn. Magn. Mat. 30, 141 (1982)
8 C. Rau und R. Sizmann, Phys. Lett. 43A, 317 (1973)
9 C. Rau, Comments Solid State Phys. 9, 177 (1980)
10 C.C. Pekeris, Phys. Rev. 126, 1470 (1962)
11 U. v.Gemmingen, Surf. Sci. 114, 445 (1982); ibid. 120, 334 (1982)
12 R.N. Hill, Phys. Rev. Lett. 38 , 643 (1977)
13 E. Kneller, Ferromagnetismus, Springer Verlag, Berlin (1962)
14 L. Bergmann und C. Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1971)
15 R. Sizmann, Habilitationsschrift, Techn. Univ. München, (1961)
16 W. Rathmann, Fortgeschrittenen-Praktikum, Univ. München, (1980)
17 J.L. Erskine und E.A. Stern, Phys. Rev. B 8, 1239 (1973)
18 R. Anders, Diplomarbeit, Univ. München (1975)
19 D.B. Basler und M.F. Berard, J. Am. Soc. 57, 447 (1974)
20 P. Braun und W. Färber, Vakuum Technik 23, 7 (1974)
21 P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber und N.C. MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, ed. Physical Electronics Industries, Inc. (1972)
22 U. Gradmann, J. Magn. Magn. Mat. 6, 197 (1977)
23 Y.H. Ohtsuki, K. Koyama und Y. Yamamura, Phys. Rev. B 20, 5044 (1978)
24 R.S. Farago, Rep. Prog. Phys. 34, 1055 (1971)

25 S.E. Darden, Am. J. Phys. 35, 727 (1967)
26 D. Fick, Einführung in die Kernphysik mit Polarisierten Teilchen, Bibl. Inst. Nr. 755/77a (1971)
27 J.R. Hiskes, J. Phys.,(Paris) C7, 179 (1979)
28 M.C. Cross, Phys. Rev. B15, 602 (1977)
29 W. Brandt und R. Sizmann, Phys. Lett. 37A, 115 (1971)
30 S. Kreussler und R. Sizmann, Phys. Rev. B 26, 520 (1982)
31 J. Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34, no.14,1 (1965)
32 D.S. Gemmel, Rev. Mod. Phys. 46, no.1,129 (1974)
33 R. Sizmann und C.Varelas, Festkörperprobleme 17,261 (1977)
34 L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 ,542 (1926)
35 E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928)
36 G. Moliere, Z. Naturforsch. 2a, 133 (1947)
37 E.P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, North Holland (1980)
38 M.A. Ruderman und C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
T . Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956)
K. Yoshida, Phys. Rev. 106, 893 (1957)
39 R.M. Moon, W.C. Koehler, J.W. Cable und H.R. Child, Phys. Rev. B 5, 997 (1972)
40 B.N. Harmon und A.J. Freeman, Phys. Rev. B 10, 1979 (1974)
41 D.E. Eastman, F.J. Himpsel und J.A. Knapp, Phys. Rev. Lett. 40, 1514 (1978)
42 J.W. Cable, N. Wakabayashi und R.M. Nicklow, J. Appl. Phys. 52, 2231 (1981)
43 J.C. Slater, J. Appl. Phys. 39, 761 (1968)
44 R.L. Kautz und B.B. Schwartz, Phys. Rev. B 14, 2017 (1976)
45 P. Weiss, J. de Phys. 6, 667 (1907)
46 P. Langevin, J. de Phys. 4, 678 (1905)
47 H.E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Univ. Press, Oxford (1971)
48 K. Stierstadt, Physikal. Blätter, Heft I, 9 (1974)
49 L.P. Kadanoff, Physics 2, 263 (1965)
50 W. Heitler und F. London, Z. Phys. 44, 455 (1927)
51 E. Ising, Z. Phys. 31, 253 (1925)

52 E.C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A154, 656 (1936)
A165, 372 (1938) und
E.P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. A195, 434 (1949)
53 J.M. Ziman, Prinzipien der Festkörpertheorie,
Verlag H. Deutsch, Zürich (1975)
54 N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) A62 , 416 (1949)
55 W.A. Harrison, Solid State Theory, Mc Graw Hill, New York
(1970)
56 C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik
57 D. Wagner, Einführung in die Theorie des Magnetismus,
F. Vieweg & Sohn (1966)
58 J.C. Slater, Phys. Rev. 49, 537 und 931 (1936)
59 E.P. Wohlfarth, Band Magnetism and Applications
60 K.G. Wilson und J. Kogut, Phys. Rep. 12C, 75 (1974)
61 M.E. Fisher, Rev. Mod. Phys. 46, 597 (1974)
62 F.J. Wegener, Lecture Notes in Physics 54, (1976) Berlin
63 K. Binder und P. Hohenberg, Phys. Rev. B 9, 2194 (1974);
B 6, 3461 (1972)
64 V. Korenman, J.L. Murray und R.E. Prange,
Phys. Rev. B 16, 4032, 4048, 4058 (1977)
65 T. Moriya, J. Magn. Magn. Mat. 14, 1 (1979)
66 H. Capellmann, J. Magn. Magn. Mat. 21, 213 (1980)
67 T. Moriya und Y. Takahashi, J. Phys. Soc. Japn. 45, 397
(1978)
68 J. Hubbard, Phys. Rev. B 23, 5974 (1981)
69 M. Cyrot, Phys. Rev. Lett. 25, 871 (1970)
70 S.H. Liu, Phys. Rev. B 17, 3629 (1978)
71 H. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. 46, 1504 (1979)
72 L.M. Roth, in Transition Metals, ed. M.J.G. Lee (1977),
IOP Conf. Proc. 39, 473 (1978)
73 D.G. Pettifor, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 847 (1980)
74 J.B. Sokoloff, Phys. Rev. Lett. 31, 1417 (1973)
75 J.L. Moran-Lopez, K.H. Bennemann und M. Avignon,
Phys. Rev. B 23, 5978 (1981)

76 P.W. Palmberg, R.E. DeWames und L.A. Vredevoe, Phys. Rev. Lett. 21, 682 (1968) und P.W. Palmberg, R.E. DeWames, L.A. Vredevoe und T. Wolfram, J. Appl. Phys. 40, 1169 (1969)

77 M.E. Fisher, Rep. Prog. Phys. 30, 615 (1967)

78 F. Bloch, Z. Phys. 57, 545 (1929), ibid. 61, 206 (1930)

79 J.A. Appelbaum und D.R. Hamann, Rev. Mod. Phys. 48, 479 (1976) und darin zitierte Referenzen

80 H. Schröder, Nucl. Instr. and Meth. 194, 381 (1982)

81 S. Horiguchi, K. Koyama und Y.H. Ohtsuki, Phys. Stat. Sol. (b) 87, 757 (1978)

82 C. Werner, F.K. Schulte und H. Bross, J. Phys. C 8, 3817 (1975)

83 T.C, Lubensky und M.H. Rubin, Phys. Rev. B 11, 4533 (1975) und Phys. Rev. B 12, 3885 (1975)

84 T.W. Burkhardt und E. Eisenriegler, Phys. Rev. B 16, 3213 (1977)

85 H.W. Diehl und S. Dietrich, Z. Phys B 42, 65 (1981)

86 L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944)

87 H.W. Diehl, J. Appl. Phys. 53, 7914 (1982)

88 S. Dietrich, Dissertation, Universität München (1982)

89 F. Hund, Z. Phys. 33, 855 (1925)

90 R.J. Elliot, in Magnetism IIA, S 385ff, ed. G.T. Rado und H. Suhl, Academic Press (1965)

91 A.J. Freeman, in Magnetic Properties of Rare Earth Metals, ed. R.J. Elliot, Plenum, New York (1972)

92 A.R. Mackintosh, Physics today 6, 23 (1977)

93 R.M. Moon und W.C. Koehler, Phys. Rev. B 11, 1609 (1975)

94 A.J. Freeman, J.O. Dimmock und R.E. Watson, in Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, ed. P.O. Löwdin, Academic Press, New York, (1976)

95 B.N. Harmon, J. de Physique C 5, 65 (1979)

96 J. Balberg und J.S. Helman, Phys. Rev. B 18, 303 (1978)

97 H.E. Nigh, S. Legvold und F.H. Spedding, Phys. Rev. 132, 1092 (1963)

98 S. Legvold, in Ferromagnetic Materials, Vol.1, ed E.P. Wohlfarth, North-Holland Pupl. Comp. (1980)
99 N.D. Mermin und H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966)
100 S. Selzer und N. Majlis, Phys. Rev. B 27, 544 (1983)
101 E. Dietz, U. Gerhardt und C.J. Maetz, Phys. Rev. Lett. 40, 892 (1978)
102 G. Felcher, Phys. Rev. B 24, 1595 (1981)
103 S. Dietrich und H. Wagner, wird veröffentlicht
104 S.F. Alvarado, M. Campagna und H. Hopster, Phys. Rev. Lett. 48, 51 (1982)
105 S.V. Vonsovskii, Magnetism, Vol. II, ed. J. Wiley New York (1974)
106 U. Gradmann, Appl. Phys. 3, 161 (1974)
107 T. Wolfram, R.E. Dewames, W.F. Hall und P.W. Palmberg, Surf.Sci. 28, 45 (1971)
108 I. Peschel und P. Fulde, Z. Physik 259, 145 (1973)
109 J.C.S. Levy und Diep-The-Hung, Phys. Rev. B 18, 3593 (1978)
110 B. Laks und G.G. Cabrera, Phys. Rev. B 20, 2269 (1979)
111 G. Bambakidis, J. Phys. Chem. Solids 31, 503 (1970)
112 A. Ignatiev, F. Jona, H.D. Shih, D.W. Jepsen und P.M. Marcus, Phys. Rev. B 11, 4787 (1975)
113 T.E. Felter, R.A. Barker und P.J.Estrup, Phys. Rev. Lett. 38, 1138 (1977)
M.A. Van Hove und S.Y. Tong, Surf. Sci. 54, 91 (1976)
114 B.W. Lee, A. Ignatiev, S.Y. Tong und M.A. Van Hove, Vac. Sci. Technol. 14, 291 (1977)
115 G.A. Somorjai und L.L. Kesmodel, MTP Int. Rev. Sci. 7, 1 (1975)
116 E. Tosatti und P.W. Anderson, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, 381 (1974)
117 P. Heimann und H. Neddermeyer, J. Phys. F 6, L257 (1976)
118 G. Gwinner, J.C. Peruchetti, A. Jaegle und R. Riedinger, Phys. Rev. Lett. 43, 935 (1979)
119 H.C. Siegmann, Phys. Rept. 17, 37 (1975)
120 M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 47, 1322 (1981) und priv. Mitteilung
121 P.M. Tedrow und R. Meservey, Phys. Rev. B 7, 318 (1973)

122 M. Hofmann, G. Regenfus, O. Schärpf und P.J. Kennedy, Phys. Lett. 25A, 270 (1967)
123 O. Rapp, G. Benediktsson, H.U. Aström, S. Arajs und K.V. Rao, Phys. Rev. B 18, 3665 (1978)
124 G. Allan, Phys. Rev. B 19, 4774 (1979); Surf.Sci. 74, 79 (1978)
125 Hdb. of Chemistry and Physics, ed. Weast
126 M. Asdente und J. Friedel, Phys. Rev. 124, 384 (1961)
127 Y. Teraoka und J. Kanamori, Inst. Phys. Conf. Ser. No 39, 588 (1978)
128 D.R. Grempel, Phys. Rev. B 24, 3928 (1981)
129 R.J. Celotta, D.T. Pierce, G.C. Wang, S.D. Bader und G.P. Felcher, Phys. Rev. Lett. 43, 728 (1979)
130 E. Kisker, W. Gudat, E. Kuhlmann, R. Clauberg und M. Campagna, Phys. Rev. Lett. 45, 2053 (1980)
131 K. Christmann, G. Ertl und O. Schober, Z. Naturforsch. 29a, 1516 (1974)
132 C. Herring und M.H. Nichols, Rev. Mod. Phys. 21, 185 (1949)
133 P.O. Gartland, Phys. Norv. 6, 201 (1972)
134 H.A. Mook, J.W. Lynn und R.M. Nicklow, Phys. Rev. Lett. 30, 556 (1973)
135 J.W. Lynn, Phys. Rev. B11, 2624 (1975)
136 F. Aguilera-Granja, J.L. Moran-Lopez und J. Uries, wird veröffentlicht
137 V. Korenman, priv. Mitteilung
139 M.M. Paut und A.K. Rajagopal, Solid State Comm. 10, 1157 (1972)
138 R. Anders und K. Stierstadt, Sol. St. Comm. 39, 185 (1981)
140 K. Wandelt, G. Ertl, H.C. Siegmann und P.S. Bagus, Sol. St. Comm. 22, 59 (1977)
141 W. Eib und S.F. Alvarado, Phys. Rev. Lett. 37, 444 (1976)
142 E. Kisker, W. Gudat, M. Campagna, E. Kuhlmann, Hopster und J.D. Moore, Phys. Rev. Lett. 43, 966 (1979)
143 P.J. Brown, H. Capellmann, J. Deportes, D. Givord und K.R.A. Ziebeck, J. Magn. Magn. Mat., wird veröffentlicht

Herrn Professor Dr. R. Sizmann danke ich für die Überlassung dieser Arbeit und für seine Kritik bei der Anferigung, sowie für die guten Arbeitsbedingungen an seinem Institut.

Herrn Dr. C. Rau bin ich für sein großes Interesse bei der Betreuung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Seine stete Hilfe, seine zahlreichen weiterführenden Ratschläge und seine immer ermutigende Kritik haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Professor Dr. H. Wagner danke ich für die vielen Anregungen und richtungsweisenden Ratschläge zur Auswertung der Meßergebnisse.

Herrn Professor Dr. K. Stierstadt danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit.

Bei den Herren Dr. U. v. Gemmingen, Dipl. Phys. W. Graser, Dr. S. Dietrich, Dr. R. Lipowsky und und Dr. H.W. Diehl bedanke ich mich für klärende Diskussionen.

Herrn W. Stadler bin ich für seine Mithilfe beim Betrieb des Beschleunigers dankbar.

Den Mitarbeitern der Werkstatt und ihrem Leiter, Herrn Ebenböck, gilt mein Dank für die hervorragende Ausführung der feinmechanischen Arbeiten.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhles danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Meiner Frau danke ich für die Anfertigung der Reinschrift.

## Lebenslauf

| | | |
|---|---|---|
| Geburt: | 8.1.1950 | in Karlstein, Landkreis Berchtesgadener Land, als Sohn des Gastwirts Georg Eichner und seiner Gattin Thekla, geborene Höfler |
| Schulbildung: | 1956-60 | Volksschule Karlstein |
| | 1960-69 | Karlsgymnasium Bad Reichenhall |
| Abitur: | 1969 | Karlsgymnasium Bad Reichenhall |
| Studium: | 1969 | Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität in München im Fach Physik |
| | 1971 | Vordiplom |
| | 1976 | Hauptdiplom |
| Akadem. Grad: | | Diplom-Physiker |
| Berufliches: | 1976-81 | Wissenschaftlicher Angestellter an der Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität in München; Mitarbeit im Projekt "Nukleare Festkörperforschung" des BMFT und im SFB 128 der DFG "Elementare Anregungen"; Untersuchung der Temperaturabhängigkeit magnetischer Eigenschaften ferro- und antiferromagnetischer Metalloberflächen im Rahmen einer Promotion; |
| | seit 1981 | Wissenschaftlicher Sachbearbeiter in der Abteilung Kriminaltechnik des Bayerischen Landeskriminalamtes; Dienstbezeichnung: Baurat (seit 1.7.1983) |
| Heirat: | 1978 | mit Hannelore Eichner, geborene Ringsgwandl |
| Kinder: | 1978 | Sohn Ulrich |
| | 1981 | Sohn Hubert |